

SERIE A, N° 1158

N° D'ORDRE :

2018

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. HUGGETT, M. A. Sc.

(University of British Columbia)

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE A
L'ÉTUDE DES OXYDES ET DES MINÉRAIS DE FER.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juillet 1928 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

C. MAUGUIN..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, N° 1158

N° D'ORDRE :

2018

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. HUGGETT, M. A. Sc.

(University of British Columbia)

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE A
L'ÉTUDE DES OXYDES ET DES MINÉRAIS DE FER.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juillet 1928 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

C. MAUGUIN..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	

Professeurs	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT.....	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie minérale
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.		



E. HÉROUARD ..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
L. BLARINGHEM.....	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
A. DEREIMS.....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P.C.N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur GEORGES CHAUDRON
Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie Minérale au Collège de France
Chef des Travaux de Métallurgie Générale
à l'École Nationale Supérieure des Mines

Respectueuse reconnaissance.

To Hon. WALTER C. NICHOL
Ex-Lieutenant-Governor of British Columbia

With my very sincere gratitude.

APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE A L'ÉTUDE DES OXYDES ET DES MINÉRAIS DE FER

Par J. HUGGETT, M. A. Sc.
(University of British Columbia).

INTRODUCTION

On a souvent signalé des transformations magnétiques inattendues au cours du chauffage de certains minerais de fer. Malaguti, notamment, a indiqué que les dépôts ferrugineux laissés par les eaux minérales, donnaient, après calcination, un corps attirable à l'aimant, mais qui cependant ne contient ni fer libre, ni oxyde ferreux.

Ces faits nous ont incités à entreprendre la recherche des constituants magnétiques des minerais de fer. L'analyse thermomagnétique, qui avait permis à notre collègue de laboratoire M. H. Forestier, de mener à bien une étude sur les ferrites, nous a paru la méthode de choix pour résoudre ce problème.

Nous avons tout d'abord déterminé les points de transformation magnétique dans les différents mélanges d'oxydes de fer. Nous comptons que, munis de ces résultats, nous pourrions identifier tous les mélanges d'oxydes de fer. Mais,

dès nos premières expériences sur les minerais, nous observions sur certains d'entre eux, des anomalies provenant d'un oxyde instable inconnu. Nous avons alors pensé que nous étions peut-être en présence du sesquioxyde de fer attirable à l'aimant signalé par Malaguti.

En répétant les expériences de ce savant, nous ne sommes jamais parvenus à préparer un corps ayant des propriétés thermomagnétiques constantes ou simplement comparables. Nous avons dû reprendre systématiquement l'étude de la préparation de ce sesquioxyde. Après un long travail plein de difficultés, nous nous sommes rendus compte que certaines impuretés, en particulier les alcalis, augmentent considérablement sa stabilité. Après avoir préparé ce sesquioxyde de fer attirable à l'aimant à un grand degré de pureté, nous avons étudié ses propriétés ; nous avons pu alors interpréter les courbes obtenues avec les corps où il se trouve mélangé.

Nous avons montré qu'associé à une molécule d'eau, il est le constituant essentiel de la goëthite, de la lépidocrocite et de la rouille.

Nous présentons nos recherches dans l'ordre suivant ⁽¹⁾ :

CHAPITRE I. — Techniques expérimentales.

CHAPITRE II. — Points de transformation magnétique dans les différents mélanges d'oxydes de fer.

CHAPITRE III. — Étude thermomagnétique de l'oxydation de la magnétite.

CHAPITRE IV. — Application de l'analyse thermomagnétique aux minerais de fer.

CHAPITRE V. — Contribution à l'étude de la rouille.

Je prie M. G. Chaudron, Sous-Directeur du Laboratoire

(¹) Dans ce travail, cette forme instable de sesquioxyde de fer attirable à l'aimant sera appelée oxyde de Malaguti, et non pas, comme certains l'ont fait, oxyde ferrique ferromagnétique, puisqu'on a montré récemment que l'oxyde stable ordinaire était lui-même ferromagnétique.

de Chimie Minérale au Collège de France, Chef des Travaux de Métallurgie Générale à l'École Nationale Supérieure des Mines, d'agréer la sincère expression de ma profonde gratitude, non seulement pour les conseils prodigués quotidiennement qui nous ont permis de mener à bien notre travail, mais également pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Qu'il me soit permis d'adresser mes hommages respectueux à M. H. Le Chatelier, Membre de l'Institut, en le remerciant de la bienveillance avec laquelle il a présenté à l'Académie des Sciences les principales conclusions de nos recherches.

Je tiens à remercier M. le Président et les membres de la Commission d'examen pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant cette thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à M. l'Inspecteur Général Chesneau, Directeur de l'École Nationale Supérieure des Mines et à M. Cornu-Thénard, Professeur de Métallurgie Générale à l'École Nationale Supérieure des Mines qui m'ont donné toutes les facilités pour faire ce travail dans le Laboratoire de Métallurgie Générale de l'École des Mines.

Enfin, qu'il me soit permis d'adresser, ici, l'expression respectueuse de ma profonde gratitude à M. l'honorable W. C. Nichol, ancien lieutenant-gouverneur de la Province de Colombie britannique, généreux fondateur de la bourse qui m'a permis de faire un séjour d'études en France et à M. l'honorable Philippe Roy, Ministre Plénipotentiaire du Canada en France, qui prodigue son activité pour le bien-être des étudiants canadiens.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans le but de simplifier l'exposé de notre travail, nous donnerons au début une description des principales techniques, en insistant particulièrement sur les détails expérimentaux propres à nos recherches.

L'analyse thermomagnétique.

A une certaine température (point de Curie), un corps ferromagnétique passe à l'état paramagnétique, la détermination du point de Curie peut donc servir à caractériser les espèces chimiques ; de plus, la variation de l'aimantation en fonction de la température peut encore signaler des transformations chimiques.

L'appareil que nous avons utilisé, est fondé sur le même principe que celui dont se servit Curie dans son travail classique sur la variation des propriétés magnétiques avec la température ⁽¹⁾, mais nous avons ajouté un dispositif enregistreur ⁽²⁾, permettant d'obtenir des courbes ayant un tracé très net et très fin. Il était possible ainsi de déceler de petites anomalies, souvent capitales pour l'interprétation et qui n'auraient pas été visibles sur une courbe tracée par points ; le galvanomètre ayant un retour parfait au zéro,

⁽¹⁾ P. CURIE, *Ann. de Chim. et Phys.* 7^e série, V, 289 (1895).

⁽²⁾ H. FORESTIER, *Thèse Sciences*, Paris (1928).

et étant données les dimensions de l'échelle des températures, la lecture de nos enregistrements nous permettait de faire nos mesures à 5° près en toute certitude.

Description de l'appareil thermomagnétique enregistreur.

— L'appareil est représenté en plan par la figure 1. Le corps à étudier est placé dans une petite cupule en silice C, celle-ci se trouve dans un anneau au bout de la tige en silice S, qui est placée dans le four électrique F ; cet ensem-

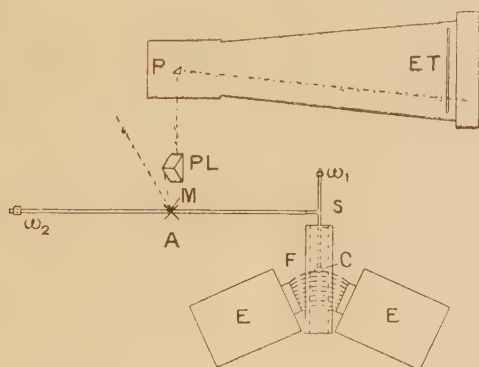


Fig. 1. — Appareil thermomagnétique enregistreur.

ble en silice est forcé dans le tube en aluminium A. Sur la tige A, au centre de gravité, est fixé un amortisseur plongé dans une huile visqueuse. L'ensemble est suspendu par un bifilaire en soie. Une source lumineuse fournit le rayon qui éclaire le miroir M. Les déplacements du rayon réfléchi sont horizontaux, mais après passage dans le prisme de Lissajoux P L, ils deviennent verticaux et le rayon est ensuite réfléchi par le prisme P du galvanomètre. On obtient ainsi les ordonnées sur la plaque photographique. Ainsi toute variation d'aimantation avec la température du corps, qui se trouve dans le champ magnétique non-uniforme produit par l'excitation de l'électro-aimant E, se

traduit verticalement sur la plaque photographique. Sur nos courbes nous avons en ordonnées les déplacements du spot proportionnels aux déplacements de la cupule, celle-ci est soumise à une force :

$$F = m\chi H_y \frac{dH_y}{dx}$$

On désigne par m la masse du corps étudié, H_y le champ auquel il est soumis suivant oy (fig. 2), $\frac{dH_y}{dx}$ la dérivée du champ par rapport à x .

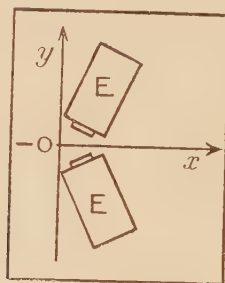


Fig. 2.

On doit remarquer que si le corps étudié possède un champ démagnétisant, la formule devient plus compliquée, mais la force varie bien toujours dans le même sens que la susceptibilité χ ; on appellera « aimantation » la grandeur mesurée par la force « F ».

La soudure d'un couple Le Chatelier (Pt — Pt, Rh) ⁽¹⁾ dont les extrémités sont reliées aux bornes du galvanomètre, est placée directement au-dessous de la cupule. Ainsi

⁽¹⁾ Le couple a été gradué en prenant les points fixes suivants.

L'ébullition de l'eau 100°, de la naphthaline 218°, du soufre 448°, la fusion de l'aluminium 658°, du chlorure de sodium 800°. La courbe de graduation ainsi obtenue a été vérifiée en enregistrant les points de Curie du nickel 370°, de la magnétite 570°, du sesquioxyde de fer 675° et du fer Armco 765°.

la température du corps est portée en abscisses sur la plaque photographique. L'ensemble permet donc de réaliser l'enregistrement d'une courbe qui représente la variation de l'aimantation en fonction de la température. (A l'aide d'un second prisme attaché au fil de suspension du galvanomètre, une deuxième source lumineuse permet l'éclairage de l'échelle des températures, aussi peut-on arrêter l'expérience à la température voulue).

Expériences faites à l'air et dans le vide. — Quand on opérait à l'air, un poids connu du corps à étudier était simplement placé dans la cupule. Ceci a permis d'une part l'étude des corps inoxydables aux températures des expériences et d'autre part les anomalies dues à l'oxydation.

Lorsque nous avons fait des expériences à l'abri d'oxygène, nous avons opéré de la façon suivante. Un poids connu du corps était placé, soit dans une ampoule en verre pyrex d'un diamètre de 0,5 cm. environ, soit dans une ampoule en silice. Puis, on a fait le vide ⁽¹⁾ dans l'ampoule et elle a été scellée. Dans le cas où il n'y avait pas besoin de dépasser 600°, nous avons employé des ampoules en verre pyrex, tandis que les ampoules en silice nous ont servi aux plus hautes températures.

La sensibilité. — La sensibilité peut être modifiée de trois manières différentes :

1° En changeant l'intensité du champ magnétique.

2° En modifiant l'écartement du bifilaire.

3° En variant le poids du corps à étudier.

Lorsqu'on emploie cette dernière, on doit déplacer les poids w_1 et w_2 de telle façon que les tiges en aluminium et en silice restent dans un même plan horizontal.

Sensibilité normale. — Au cours de nos recherches nous n'avons pas eu l'occasion de changer l'écartement du bifi-

(1) On faisait le vide au moyen d'une pompe à palettes qui donnait environ 10^{-10} de mm.

laire, bien que nous ayons eu affaire à des corps de susceptibilités très différentes.

Nous avons désigné sous le nom de « sensibilité normale » celle réalisée en opérant avec 0,1 g. de magnétite naturelle, placé dans l'entrefer de l'électro-aimant excité par un courant de 1 ampère. Dans ces conditions, le déplacement vertical était de 2,5 cm. environ ⁽¹⁾.

Il sera entendu que les analyses thermomagnétiques étaient effectuées avec cette sensibilité à moins d'une indication contraire. Dans ce cas on indique le poids de matière employé et l'intensité en ampères du courant d'excitation de l'électro-aimant ($m =$, $i =$).

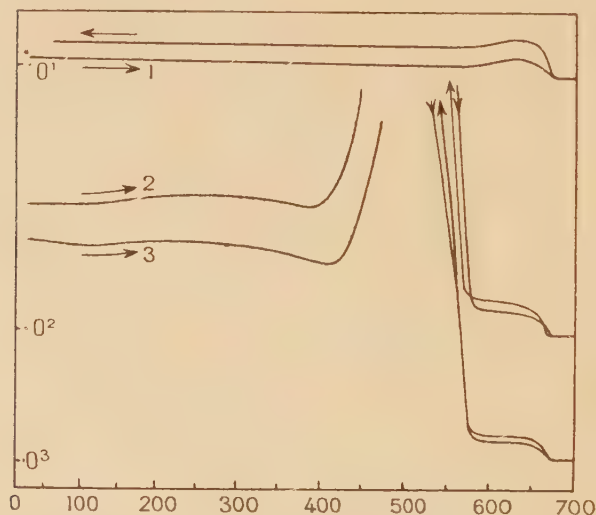


Fig. 3. — Courbe 1, Sesquioxyde de fer dans le vide.

» 2, $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 0,5 \text{ o/o } \text{Fe}^3\text{O}^4$ - »

» 3, » + 1 o/o » »

($m = 0,2 \text{ g.}$, $i = 10 \text{ amp.}$).

⁽¹⁾ Dans ces conditions la cupule était dans un champ d'environ 30 gauss, la variation du champ étant d'environ 10 o/o pour un déplacement de 1 cm.

Sensibilité de la méthode. — Nous avons fait des analyses thermomagnétiques dans le vide sur le sesquioxyde de fer ordinaire aussi bien que sur ce corps contenant de petites quantités de magnétite. Les résultats sont représentés par les courbes (fig. 3). La courbe 1 représente l'analyse du sesquioxyde pur, la courbe 2, cet oxyde contenant 0,5 % de magnétite et la courbe 3, le sesquioxyde contenant 1 % du dernier. Ces courbes démontrent la sensibilité des analyses faites par l'appareil thermomagnétique.

On doit faire observer que l'analyse du sesquioxyde de fer, courbe 1, démontre qu'aucune trace de magnétite ne se trouve dans ce corps chauffé à 700° dans une ampoule vide d'air. Nous reviendrons plus loin sur l'importance de ce fait.

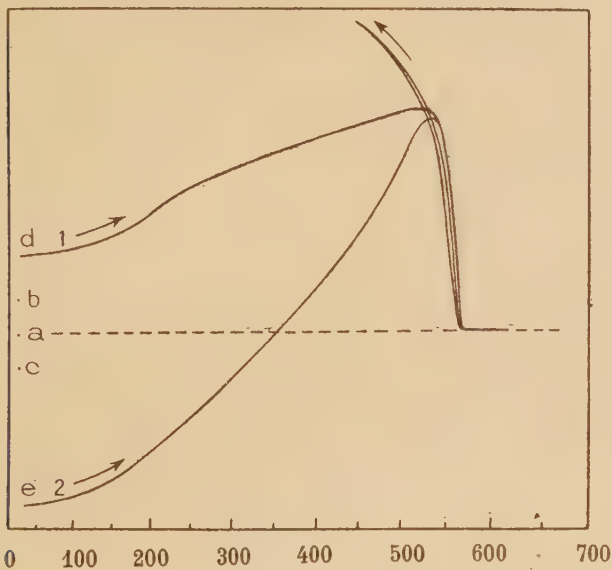


Fig. 4. — Courbe 1, Chauffage de la magnétite, 1^{er} cycle.
 » 2, » 2^e cycle après avoir fait pivoter la
 cupule de 180° .

Variation du magnétisme rémanent avec la température.

— Les courbes (fig. 4), représentent les résultats d'une

expérience faite dans le vide sur du Fe^3O^4 préparé par la réduction de sesquioxyde de fer à 300° . La ligne en pointillé représente le zéro d'aimantation ; le spot se trouvait en « a » avant l'excitation de l'électro-aimant. On excitait ce dernier et le corps prenait une certaine aimantation traduite par le déplacement vertical « ad » du spot. On remarque que l'aimantation augmente dès que la température s'élève et devient maximum au voisinage de 500° . Puis le magnétisme tombe brusquement et s'annule à 570° (point de Curie de Fe^3O^4). On observe qu'au retour l'anomalie est réversible et que le phénomène d'aimantation à chaud, remarqué sur la courbe de chauffage, s'accroît beaucoup sur la courbe de refroidissement. Le corps a été refroidi dans le champ magnétique et, aussitôt qu'il a atteint la température ordinaire, on a arrêté le courant excitant les bobines de l'électro-aimant. Au lieu de retourner au point « a », le spot est revenu au point « b », c'est-à-dire que le corps reste faiblement attiré par le champ magnétique restant.

En tournant la cupule, contenant l'oxyde, de 180° le spot a été repoussé au point « c ». Puis en excitant l'électro-aimant, avec la même intensité de courant, le spot a pris la position « e ». Ces phénomènes démontrent très nettement l'aimantation rémanente possédée par ce corps. Sur la courbe de chauffage du second cycle (courbe 2), on observe que l'aimantation croît d'une façon remarquable dès que la température s'élève et que les particules deviennent orientées dans le même sens que pour la courbe 1 vers 350° . L'aimantation devient maximum au voisinage de la même température (500°), et ensuite la courbe 2 se confond avec la courbe 1 pendant la chute du magnétisme aussi bien que pendant le refroidissement.

La figure 5 représente les résultats d'expériences identiques faites sur de la magnétite fondue. On observe que l'accroissement de l'aimantation avec la température est très

faible, et que l'aimantation à chaud est beaucoup moins nette. En tournant la cupule de 180° le spot n'a pas été repoussé, mais a pris la même déviation que pendant le premier cycle. Il faut donc admettre que le phénomène

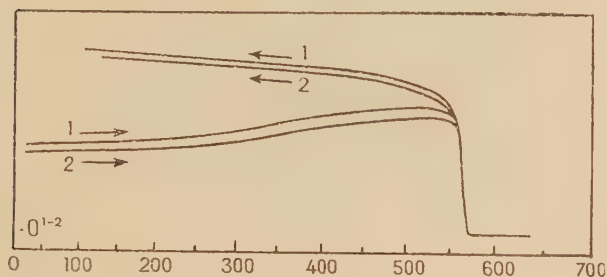


Fig. 5. — Courbe 1, Chauffage de la magnétite fondue, 1^{er} cycle.
 » 2, » 2^e cycle après avoir fait pivoter la cupule de 180° .

d'aimantation rémanente dépend des traitements thermiques antérieurs du corps. On verra l'importance de ces considérations dans l'interprétation des courbes obtenues avec la magnétite naturelle (p. 55).

L'analyse thermique.

Il était intéressant de savoir si certaines transformations observées au moyen de l'analyse thermomagnétique correspondaient à des effets thermiques : pour cela, nous avons utilisé l'analyseur thermique différentiel Saladin-Le Châtelier. Observons qu'il est capital d'obtenir l'égalité de température entre le corps à étudier et le corps de comparaison. Pour pouvoir réaliser ces conditions, nous nous sommes servis du montage représenté sur la figure 6.

Montage du four. — Au centre du four A se trouve un tube en terre d'une longueur de 8 cm. et d'une épaisseur de 0,5 cm., dans lequel est placé un manchon de nickel

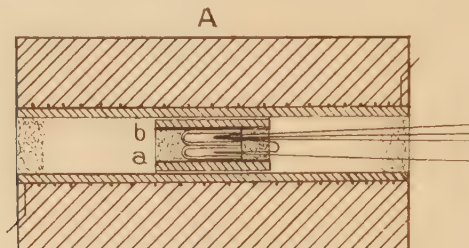


Fig. 6. — Montage des couples.

pour égaliser la température. A l'intérieur de celui-ci se trouvent les deux tubes de silice contenant l'un le corps à étudier, l'autre le corps ne subissant aucune transformation. Ces tubes de silice avaient une longueur de 4 cm. et un diamètre de 0,5 cm.

Le couple indiquant les températures en abscisses a été gradué en prenant comme repères les points d'ébullition et de fusion déjà notés.

Marche d'une expérience. — Nous avons employé comme corps de comparaison du Cr^2O^3 préalablement calciné à 1.000° pour le débarrasser de l'eau d'interposition et des gaz occlus (¹). Il était ensuite broyé et introduit dans le tube en silice « a ». On a rempli une partie de ce dernier avec du sesquioxyde de chrome en le tassant bien, et une des soudures du couple double était placée à son centre. La partie restante du tube était remplie de la même façon et l'extrémité fermée avec un tampon d'amiante. Le deuxième tube « b » dans lequel on a mis la seconde sou-

(¹) L. BLANC, *Thèse Sciences*, Paris (1926).

ture du couple double et celle du couple simple, a été rempli de la même façon avec le corps à étudier. Les extrémités du tube en terre aussi bien que celles du four étaient bouchées par des tampons d'amiante.

Une absorption de chaleur écarte la courbe d'analyse thermique au-dessous de l'horizontale, tandis qu'un dégagement se traduit de façon inverse.

Courbes obtenues par l'analyse thermique. — Nous avons représenté sur la figure 7, deux courbes d'analyse thermique. La courbe 1 est le résultat d'une analyse faite sur la goëthite, et la courbe 2 est celle donnée par du sesquioxyde de fer préparé à partir du nitrate ferrique et de l'ammoniaque.

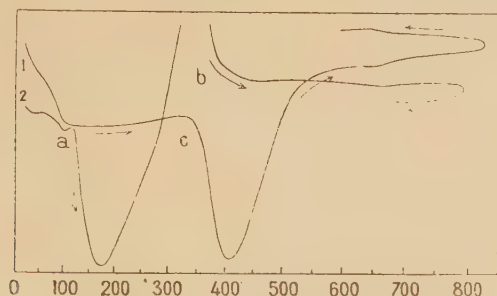


Fig. 7. — Analyses thermiques. — Courbe 1, Goëthite $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$,
2, Sesquioxyde de fer.

Dans ces deux cas, on observe en « a » sur la courbe de chauffage, une absorption de chaleur causée par le départ de l'eau d'absorption. Le dégagement de chaleur en « b », sur la courbe 2, est celui de l'incandescence. On considère que ce phénomène marque le passage de l'état amorphe à l'état cristallin. L'absorption de chaleur en « c », courbe 1, correspond au départ de l'eau de cristallisation de la goëthite.

L'analyse chimique.

Méthode employée pour le dosage du fer ferreux. — Pour éviter toute oxydation pendant la dissolution des oxydes, nous avons effectué celle-ci dans une atmosphère d'acide carbonique. Ce gaz était produit en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur du carbonate de chaux dans un appareil Kipp. Après passage à travers deux tubes laveurs contenant du bicarbonate de soude et de l'acide sulfurique pour le laver et le dessécher, le gaz entraînait dans un ballon ⁽¹⁾ où avait lieu la dissolution des oxydes.

Marche d'un dosage. — D'abord l'appareil Kipp et les deux laveurs étaient bien purgés, puis l'acide carbonique passait pendant 30 minutes environ à la vitesse d'une bulle à la seconde. Un poids connu d'oxyde était introduit dans le flacon de dissolution. Ensuite on raccordait les deux parties et le courant d'acide carbonique continuait à passer pendant 15 minutes. Pour les dissolutions nous avons préféré l'acide chlorhydrique, parce que l'oxyde s'y dissout à la température ordinaire. Les titrages ayant été faits au moyen d'une solution de permanganate de potassium, nous nous sommes servis d'une solution de sulfate de manganèse ⁽²⁾ pour prévenir la réaction de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium. Pour obtenir un virage net, il est nécessaire de se débarrasser de la coloration jaune, et pour cela, il faut ajouter une quantité suffisante d'acide phosphorique, mais nous devons faire remarquer que l'addition de sulfate de manganèse paraît inutile, ayant obtenu les mêmes résultats avec ou sans ce produit. Tous les réactifs étaient préalablement bouillis et refroidis avant d'être introduits dans le flacon.

Précision de l'analyse. — Les mesures étaient faites le plus tôt possible après la dissolution avec une solution de

⁽¹⁾ SOSMAN and HOSTETTER, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 38, 807 (1916).

⁽²⁾ Cette solution était préparée de la manière suivante : 45 g. de sulfate de manganèse anhydre étaient dissous dans 500 cm³ d'eau distillée. On y a ajouté 138 cm³ d'acide phosphorique (densité 1,7) et 130 cm³ d'acide sulfurique (densité 1,8); ensuite la solution était étendue à 1 litre (Analyse quantitative Treadwell).

permanganate de potassium dont le titre était déterminé à l'aide d'oxalate de soude. 1 cm³ de solution correspondait à 2 mg. de fer environ. On employait 0 g. 2 d'oxyde environ. Le virage étant net à 0,2 cm³ près, on réalisait une exactitude de 0,2 % de fer environ. Un essai à blanc était fait et était de l'ordre de 0,2 cm³ de solution de permanganate de potassium.

Dosage du fer total. — Nous avons fait les dissolutions de la magnétite et des oxydes de Malaguti dans l'acide sulfurique. Pour réduire le fer ferrique nous nous sommes servis du zinc. On sait que pour réaliser une réduction complète du fer ferrique il faut un temps très long. Pour augmenter le trajet de l'hydrogène et diminuer la surface, nous avons employé un tube cylindrique très étroit dont la longueur était de 30 cm., et la largeur de 3 cm. Celui-ci était bouché avec un bouchon de caoutchouc, traversé par un tube de verre muni d'une soupape en caoutchouc. Ce dernier dispositif servait à maintenir une légère pression d'hydrogène, nous assurant ainsi une atmosphère réductrice. Nous avons trouvé que les réductions complètes étaient réalisées plus vite dans cet appareil.

Dès que nous nous étions assurés, à l'aide de sulfocyanure de potassium, que tout le fer ferrique était réduit, nous avons filtré la solution à travers du coton de verre préalablement lavé avec de l'acide sulfurique chaud. Le zinc restant sur le filtre était lavé à l'aide d'acide sulfurique et d'eau distillée. L'essai à blanc était de l'ordre de 0,3 cm³ d'une solution de permanganate de potassium dont 1 cm³ correspondait à 5 mg. de fer environ.

CHAPITRE II

POINTS DE TRANSFORMATION MAGNÉTIQUE DANS LES DIFFÉRENTS MÉLANGES D'OXYDES DE FER

Dans ce chapitre, nous avons étudié les points de transformation magnétique des différents mélanges d'oxydes en équilibre dont la composition va de Fe^2O^3 à Fe ⁽¹⁾. Nous diviserons cette étude en trois parties, correspondant aux trois oxydes de fer. Des travaux nombreux et importants ont déjà été faits sur ce système ; pour simplifier la comparaison avec nos résultats, nous les exposerons au début de chaque système.

Méthode de préparation des mélanges.

Préparation du sesquioxyde de fer. — Le sesquioxyde de fer était préparé en traitant du nitrate ferrique pur avec un très léger excès d'ammoniaque. L'hydroxyde ainsi obtenu était soigneusement lavé jusqu'à parfaite neutralité, puis filtré, desséché à 120° , pulvérisé dans un mortier d'agate et ensuite calciné dans un four électrique à 750° pendant 3 heures. L'analyse par la méthode habituelle a donné 69,8 % de fer au lieu de 70 %.

Description de l'appareil servant aux réductions. — L'appareil est représenté sur la figure 8. On emploie de l'hydro-

(1) J. HUGGETT et G. CHAUDRON, *C. R.*, 184, p. 199 (1927).

gène électrolytique comme agent réducteur. Le gaz, après avoir traversé un tube laveur contenant du SO^4H^2 , passait dans un tube de porcelaine placé dans un four électrique A, maintenu à 800° . Des spirales de nickel et de la mousse de platine étaient placées dans ce tube pour débarrasser l'hydrogène de toute trace d'oxygène ⁽¹⁾. Puis le gaz circulait par une canalisation contenant quatre grandes nacelles

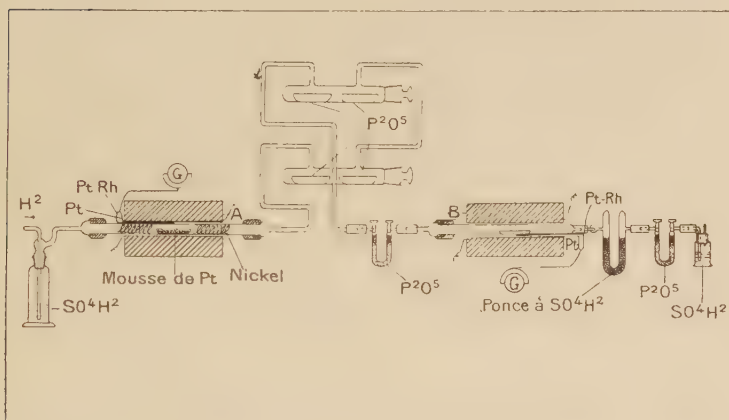


Fig. 8. — Appareil pour le dosage d'oxygène dans les mélanges d'oxydes.

remplies de P^2O^5 et ensuite dans un tube en U rempli de P^2O^5 et de coton de verre, avant d'entrer dans un tube de verre pyrex placé dans le four électrique B, que nous avons employé pour les réductions. L'hydrogène sortant passait à travers deux tubes en U, le premier étant un tube de Volhard dans lequel se trouvait de la ponce saturée de SO^4H^2 . Le deuxième était un tube en U simple conte-

(¹) Dosage d'oxygène dans les aciers, G. CHAUDRON et L. BLANC, *C. R.*, 175, p. 885 (1922).

nant du P^2O^5 et du coton de verre. Celui-ci était protégé de l'atmosphère par un dernier flacon laveur contenant du SO^4H^2 .

Marche de la réduction. — L'hydrogène passait à la vitesse d'une bulle par seconde environ. Le four A était porté à 800° . On opère sur 1 g. environ de Fe^2O^3 (calciné à 750° pendant une heure) conservé dans un tube fermé par un bouchon rodé et qui sert pour la pesée. Le produit est placé dans une nacelle en porcelaine, calcinée au rouge vif préalablement, et celle-ci est introduite dans le tube B. On chauffe entre 300° et 600° suivant les cas. On pouvait obtenir le coefficient de réduction désiré en deux ou trois heures. Nous avons appelé « coefficient de réduction » le rapport de l'oxygène enlevé à l'oxygène total. Les deux tubes en U étaient pesés deux ou trois heures après l'arrêt du chauffage du four B. Dès que le poids du deuxième gagnait plus de 1 mg., l'acide du premier était renouvelé. Des essais à blanc faits dans des conditions identiques et ayant une valeur moyenne de 2 mg., ne variaient pas suffisamment pour introduire des erreurs appréciables. Chaque échantillon réduit a été laissé dans le four jusqu'à complet refroidissement et dans un courant d'hydrogène. Ensuite il a été intimement mélangé dans un mortier d'agate et conservé dans un dessiccateur contenant du P^2O^5 .

Préparation des échantillons pour les analyses thermomagnétiques. — Des poids connus d'oxyde ont été introduits dans des petites ampoules en verre pyrex d'un diamètre intérieur de 0,5 cm. environ. Après y avoir fait le vide et les avoir scellées, nous les avons mises dans un four électrique porté à 650° pour recuire pendant 24 heures ⁽¹⁾. La

(1) Ce temps de recuit a été jugé suffisant dans tous les cas pour obtenir l'équilibre entre les phases solides.

température était maintenue constante à l'aide d'une résistance de Fix-Ampère ⁽¹⁾ ; les échantillons étaient retirés rapidement du four et refroidis à l'air comprimé.

1° Système $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^3\text{O}^4$.

Historique. — Le travail le plus important sur ce système a été fait par Sosman et Hostetter ⁽²⁾. Ils ont déterminé les tensions de dissociation des différents mélanges ; d'après eux, on aurait une série de solutions solides entre ces deux oxydes aux températures au-dessus de 1.000°. La précision très faible des mesures, la forme des courbes obtenues nous ont fait faire des réserves sur les conclusions des auteurs. Quoi qu'il en soit, même exactes, elles n'impliqueraient pas l'existence de solutions solides continues à la température ordinaire où nos expériences sont valables.

Résultats des analyses thermomagnétiques dans le système $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^3\text{O}^4$.

Sur la figure 9, on a porté les courbes types : la courbe 1 représente le sesquioxyde de fer pur avec le point de transformation à 675°. Pour les coefficients de réduction compris entre 0,006 et 0,9, on obtient des courbes analogues à 2 et 3 (fig. 9), elles indiquent le point de transformation à 570° de la magnétite, mais le point du sesquioxyde est abaissé jusqu'à 660°, température qui correspond à la solution solide Fe^2O^3 moins de 5 % Fe^3O^4 . Sur toutes ces courbes, on observe une forte augmentation de l'aimantation au retour. Enfin, il y a lieu de remarquer que les courbes de

⁽¹⁾ Fourni par la Compagnie des Forges de Châtillon-Commentry.

⁽²⁾ Sosman and Hostetter. *Journ. Am. Chem. Soc.* 38, 807 (1916).

mélanges trop voisins de Fe^3O^4 , courbe 3 par exemple, ne peuvent être représentées complètement par suite de la

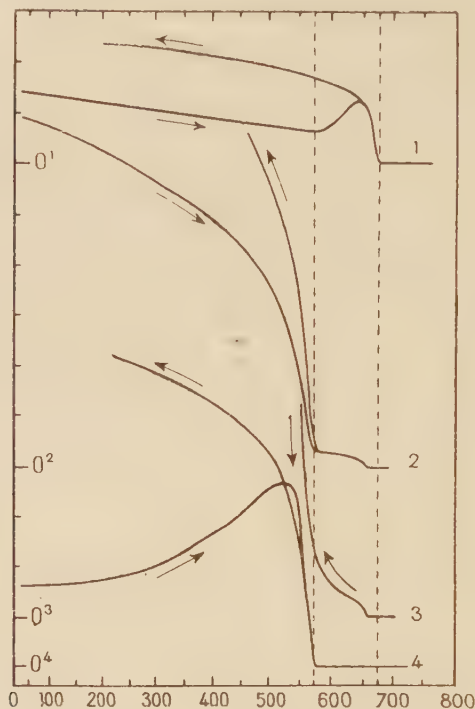


Fig. 9. — Système $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Fe}^3\text{O}^4$.

Courbe 1,	Fe^2O^3 pur	($m = 1,0 \text{ g.}, i = 10 \text{ amp.}$).
» 2,	» réduit 0,006	($m = 0,2 \text{ g.}, i = 10 \text{ amp.}$).
» 3,	» » 0,06	» » amp.).
» 4,	» » 0,11	($m = 0,1 \text{ g.}, i = 0,75 \text{ amp.}$).

nécessité d'employer une grande sensibilité sur un produit très fortement ferromagnétique. L'ensemble des résultats est reporté sur la figure 11.

Calcination à l'air du sesquioxyde de fer. — On sait d'après Sosman et Hostetter qu'à haute température la tension de dissociation du sesquioxyde augmente. Nous pen-

sions qu'il serait intéressant de calciner ce corps pour déterminer à quelle température son produit de décomposition (Fe^3O^4) peut être mis en évidence.

Nous avons calciné du sesquioxyde de fer à 900° , 1.000° et 1.100° pendant 6 heures dans un four électrique à l'air libre ⁽¹⁾. Puis les produits étaient étudiés à l'analyseur thermomagnétique après avoir été enfermés dans des ampoules vides d'air. Seul l'échantillon calciné à 1.100° a montré la coexistence des points de Curie de Fe^3O^4 et de Fe^2O^3 . Ce résultat nous a conduits à faire fondre du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxygène.

Fusion du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxygène.

— Pour la fusion du Fe^2O^3 nous avons employé le four électrique dans le vide de MM. Chaudron et Garvin ⁽²⁾. Bien que ce four ait été conçu principalement pour les fusions dans le vide, il sert également pour en faire dans une atmosphère gazeuse quelconque.

Description du four électrique adopté pour ces expériences. — Nous avons représenté ce four schématiquement par la figure 10. L'appareil consiste en une double enveloppe à circulation d'eau, munie de deux entrées de courant et d'une canalisation communiquant, s'il est nécessaire, avec une pompe à vide. La résistance chauffante est formée d'un tube en graphite, portant une surépaisseur à chaque extrémité et fendu d'un trait de scie hélicoïdal dans sa partie médiane.

Fusion de l'oxyde. — Nous avons opéré avec un bâtonnet de Fe^2O^3 provenant de nitrate ferrique pur, calciné à 800°

⁽¹⁾ Il est souvent admis que le sesquioxyde de fer se décompose à l'air à des températures plus basses. Nos résultats démontrent que ceci provient des précautions insuffisantes prises pour éviter une atmosphère réductrice.

⁽²⁾ CHAUDRON et GARVIN, *Chimie industrielle* (octobre 1925).

pendant deux heures dans un four électrique. L'oxyde ainsi obtenu était mouillé, comprimé dans un moule et desséché à 150° . Nous avons suspendu le bâtonnet avec un fil de platine au centre d'un tube de silice se trouvant à la partie médiane de la résistance chauffante. La pression d'oxygène dans le tube de silice était maintenue aux environs de la pression atmosphérique par un courant rapide d'oxygène arrivant par un autre tube de silice représenté sur la figure.

L'analyse thermomagnétique faite à l'air sur le sesquioxide fondu dans ces conditions a mis en évidence la présence de la magnétite et d'une solution solide de Fe^3O^4 dans Fe^2O^3 .

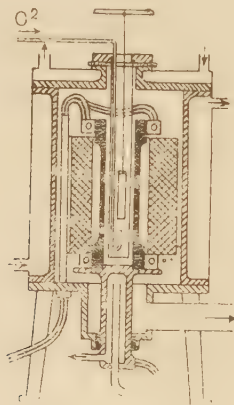


Fig. 10. — Fusion du Fe^2O^3 dans l'oxygène.

Fusion de fer dans l'oxygène. — Inversement la fusion du fer dans l'oxygène doit aboutir à la solution solide de Fe^2O^3 saturée par Fe^3O^4 . Sur un produit industriel servant à la fabrication du catalyseur pour la synthèse de l'ammoniaque, nous avons observé la juxtaposition des deux points de transformation 570° et 660° .

2° Système $\text{Fe}^3\text{O}^4 - \text{FeO}$.

Historique. — La plupart des auteurs qui ont étudié ce système l'ont abordé par les réactions réversibles de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur les oxydes de fer. La réaction réversible de la vapeur d'eau sur le fer est généralement représentée par l'équation suivante :

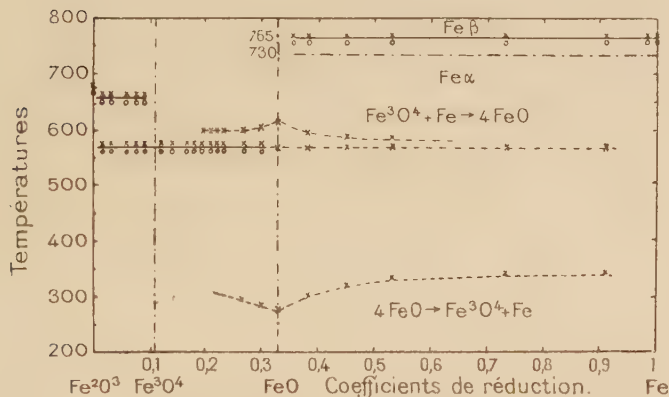
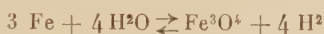
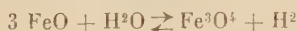


Fig. II. — Points de transformation magnétique des différents mélanges d'oxydes de fer.

M. G. Chaudron ⁽¹⁾ a constaté, qu'aux températures élevées, la réaction se fait suivant les deux réactions réversibles :



et



⁽¹⁾ G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, CLIX, 237 (1914), 16, 221 (1921), aussi *Ann. Chimie* 13-5 (1921).

Le même auteur a pu établir par des méthodes variées un fait capital, l'instabilité du protoxyde de fer aux basses températures. Ses mesures montrent que le point triple du système invariant :



se trouve à 570° . Le diagramme, figure 14, permet donc de préciser les conditions de préparation du protoxyde de fer par la méthode de Debray ⁽¹⁾.

M. G. Chaudron n'a pas, dans son travail, parlé de solutions solides, toutefois, il ne dépasse pas la température de 800° dans l'étude du système ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, $\text{H}^2 - \text{H}_2\text{O}$) ; au delà de cette température, la précision des mesures devenant très mauvaise, il serait donc vraisemblable que les oxydes Fe_3O_4 et FeO puissent former des solutions solides à haute température.

Matsubara ⁽²⁾, Eastman et Evans ⁽³⁾, Groebler et Oberhoffer ⁽⁴⁾, Schenck ⁽⁵⁾ ont conclu à l'existence de solutions solides à partir de leurs expériences d'équilibre, toutefois sans se mettre d'accord sur leurs compositions.

La méthode des rayons X ne met pas en évidence une solution solide appréciable à la température ordinaire (Wyckoff et Crittenden) ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ DEBRAY, *Comptes rendus* XLV, 1019 (1857).

⁽²⁾ MATSUBARA, *Zeit. für anorg. Chemie*, XXIV (1922).

⁽³⁾ EASTMAN and EVANS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 46, 888 (1924).

⁽⁴⁾ GROEBLER und OBERHOFFER, *Stahl und Eisen*, 47, 1984 (1927).

⁽⁵⁾ SCHENCK, *Zeit. für anorg. Chim.*, 166, 43 (1927).

⁽⁶⁾ WYCKOFF and CRITTENDEN, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 47, 2876 (1925).

Résultats des analyses thermomagnétiques dans le système $\text{Fe}^3\text{O}^4 - \text{FeO}$.

Nous avons représenté (fig. 12), quelques-unes des courbes obtenues dans ce système.

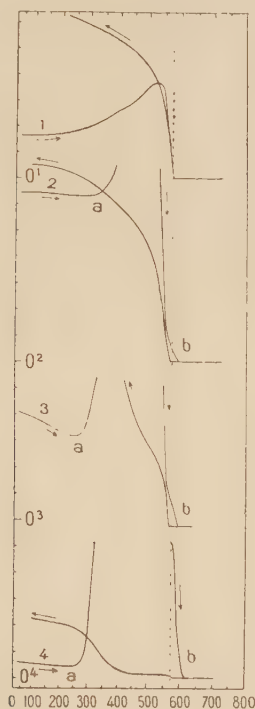
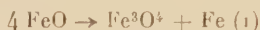


Fig. 12. — Système $\text{Fe}^3\text{O}^4 - \text{FeO}$.

Courbe 1, Fe^2O^3 réduit 0,12 ($m = 0,1$ g., $i = 0,75$ amp.).
 » 2, » » 0,27 ($m = 0,1$ g., $i = 2,7$ amp.).
 » 3, » » 0,30 ($m = 0,1$ g., $i = 3$ amp.).
 » 4, FeO ($m = 0,2$ g., $i = 10$ amp.).

La courbe 1 se rapporte au sesquioxyde de fer réduit à 0,12, c'est-à-dire à de l'oxyde magnétique sensiblement pur

(l'oxyde magnétique correspond à une réduction de 0,11). Il faut atteindre une réduction très élevée, 0,27 (courbe 2), pour apercevoir nettement l'anomalie du protoxyde de fer, c'est-à-dire sa décomposition suivant la réaction



cette décomposition correspond à une forte augmentation de l'aimantation. Sur la courbe 2, nous voyons une chute de l'aimantation à 570° (point de transformation de la magnétite) puis vers 610° une anomalie correspondant à la réaction inverse de (1), c'est-à-dire à



Sur le diagramme résumant ce chapitre (fig. 11), nous avons relié les températures où commence la réaction (2) par deux courbes en pointillé.

La courbe 3 (fig. 12), correspondant à une réduction de 30 %, indique encore plus nettement les anomalies du FeO, on observe toujours l'anomalie à 570° de l'oxyde magnétique.

Nous avons obtenu la courbe du FeO pur sur le FeO obtenu par la méthode de Debray (réduction à 800° du Fe_2O_3 par un mélange à volumes égaux de CO et de CO_2).

Cette courbe montre nettement la réaction (1), puis la réaction (2) vers 620°, et au retour une légère anomalie à 570°, ensuite une autre progressive indiquant la mise en marche de la réaction (1) puis son ralentissement.

En résumé notre étude n'indique pas la mise en solution solide de FeO dans Fe_3O_4 . Le point de transformation de l'oxyde magnétique se montrant jusqu'à 30 % très nettement et même dans FeO sensiblement pur, il ne semble donc pas qu'il existe une solution solide appréciable de Fe_3O_4 dans FeO à la température ordinaire.

3^o Système FeO — Fe

Historique. — En étudiant le système fer-oxygène, Tritton et Hanson (1) ont trouvé que la solubilité de l'oxyde dans le fer est très faible. Ces auteurs évaluent la solubilité liquide de FeO dans Fe à 0,21 % d'oxygène et la solubilité solide à 0,05 %. Le fer n'a accusé qu'un abaissement de 8° à 10°. Un travail (2), paru plus récemment, confirme ces chiffres de solubilité.

D'autre part, d'après Schenck (3), la solution solide de FeO dans le fer serait assez importante même à 400°.

Résultat des analyses thermomagnétiques dans le système FeO — Fe.

Les principaux types de courbes obtenus dans ce système sont représentés sur la figure 13.

On observe sur les courbes 2 et 3 que l'aimantation des mélanges est due au fer libre. Les anomalies du FeO se présentent ici avec de moins en moins de netteté à mesure que la quantité de FeO diminue.

Sur le diagramme d'ensemble (fig. 11), on a indiqué en pointillé les courbes joignant les points des anomalies dues à la décomposition du FeO ou à sa recombinaison.

Dans toute l'étendue du diagramme on observe la transformation α — β du fer pur. Ce fait suffit à démontrer l'absence d'une solution solide FeO — Fe ou Fe — FeO, en plein accord avec les expériences de Tritton et Hanson. On a cru bon d'ajouter les expériences suivantes.

(1) TRITTON and HANSON, *Iron and Steel Institute* (sept. 1924).

(2) SCHÖNERT, *Zeit. für anorg. allgem. Chemie*, p. 220 (1926).

(3) SCHENCK, *Zeit. für anorg. allgem. Chemie*, 166, 113 (1927).

Étude d'un mélange fondu de fer et de sesquioxyde de fer.
 — D'abord on a fait fondre du fer pur (fer Armco) dans le four électrique dans le vide (fig. 10). Un creuset en magnésie sert à cette fusion. Puis on a foré un trou dans le culot et on y a introduit un poids de Fe_2O_3 , représentant

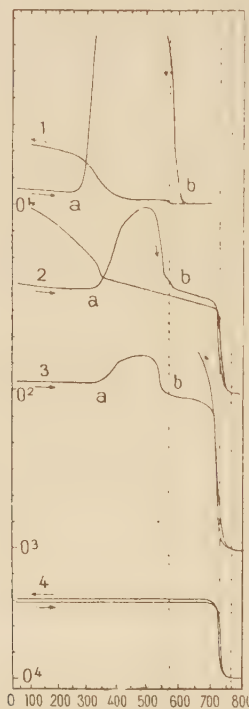


Fig. 13. — Système $\text{FeO} - \text{Fe}$.

Courbe 1, FeO	($m = 0,2 \text{ g.}, i = 10 \text{ amp.}$).
» 2, Fe_2O_3 réduit 0,45	($m = 0,1 \text{ g.}, i = 3 \text{ amp.}$).
» 3, » » 0,73	($m = 0,1 \text{ g.}, i = 2 \text{ amp.}$).
» 4, Fe Armco	($m = 0,1 \text{ g.}, i = 0,75 \text{ amp.}$).

0.5 % du poids total. Ensuite on a fondu le mélange ; après avoir maintenu la température un peu au-dessus du point de fusion assez longtemps pour rendre la masse homogène,

on l'a refroidie rapidement. La micrographie nous a montré l'homogénéité du culot, ou, pour mieux dire, la parfaite répartition de l'oxydure.

Résultat de l'analyse thermomagnétique du fer contenant de l'oxydure. — Nous avons fait deux analyses dans le vide d'une façon identique, l'une sur du fer pur et la seconde sur le fer contenant de l'oxydure. Les courbes obtenues étaient exactement superposables.

Remarque. — Le petit lingot de fer pur, bien que contenant de l'oxydure de fer en excès, était parfaitement malléable, contrairement à l'opinion souvent admise.

CHAPITRE III

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DE L'OXYDATION DE LA MAGNÉTITE

Historique et considérations générales. — Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé les anomalies magnétiques des différents mélanges d'oxydes de fer en équilibre. Quelques expériences faites sur les minéraux, en particulier l'étude de l'oxydation de la magnétite et de la déshydratation de la goëthite nous a montré en outre l'existence de formes ferromagnétiques instables. Ce chapitre a pour objet l'étude de ces formes instables. On sait depuis Malaguti ⁽¹⁾, que l'oxyde magnétique peut être oxydé en oxyde ferrique attirable à l'aimant ; nous ne dirons pas intentionnellement ferro-magnétique, parce qu'on a montré récemment que la forme stable de Fe^2O^3 était ferro-magnétique, bien que ne prenant qu'une très faible aimantation ⁽²⁾.

Cet oxyde ferrique attirable à l'aimant, nous l'appellerons « oxyde de Malaguti ». Hilpert ⁽³⁾ prépare cet oxyde par oxydation de l'hydrate ferreux. En partant d'un oxyde résultant de la réduction par l'hydrogène du sesquioxyde de fer vers 500° et en l'oxydant dans un courant d'air à $200\text{--}250^\circ$, Abraham et Planiol ⁽⁴⁾ ont constaté que l'oxyde de Malaguti obtenu se transformait rapidement en ses-

(1) MALAGUTI, *Ann. Chim. et Phys.*, 69, 214, 224 (1863).

(2) H. FORESTIER, *Thèse Sciences*, Paris (1928).

(3) HILPERT, *Ber. Chem. Gesell.*, 42, 2248, 2261 (1909).

(4) ABRAHAM et PLANIOL, *C. R.*, 180, 1328, 1329 (1925).

quioxyde de fer ordinaire vers 650°. Chevallier ⁽¹⁾ en suivant une méthode de préparation analogue obtient un oxyde de Malaguti : il compare les propriétés magnétiques de cet oxyde et de l'oxyde salin d'origine et il constate que les propriétés ferromagnétiques instantanées restent sans changement à la suite de la transformation chimique.

Sosman et Posnjak ⁽²⁾, Welo et Baudisch ⁽³⁾ en partant d'oxyde magnétique précipité ont observé des propriétés magnétiques différentes ; les deux premiers chercheurs ont trouvé deux transformations magnétiques, l'une réversible à 550° et l'autre irréversible à 650°, Welo et Baudisch ont constaté seulement une transformation irréversible à 550°.

Les résultats d'analyse par les rayons X obtenus par ces derniers auteurs les ont conduits à conclure que l'oxyde de Malaguti avait la même structure que la magnétite. Ils ont émis l'hypothèse que les atomes additionnels d'oxygène peuvent être incorporés dans le réseau de la magnétite sans trop en altérer la stabilité.

Expériences préliminaires. — Nous avons tout d'abord constaté que les propriétés de ce sesquioxyde attirable à l'aimant étaient très différentes suivant le mode de préparation. Par l'analyse thermique sur des produits préparés suivant les indications des auteurs précédents, nous avons observé que le passage à la variété stable se fait avec un dégagement de chaleur très net, mais ce phénomène se produit à des températures variant entre 350° et 800°. La méthode consistant à oxyder de la magnétite préparée par la voie sèche nous a paru la plus certaine ; *à priori* il ne semblait y avoir que deux facteurs, la température de préparation de Fe^3O^4 et la température d'oxydation de Fe^3O^4 .

(1) CHEVALLIER, *C. R.*, 180, 1473-1475 (1925).

(2) SOSMAN and POSNJAK, *Journ. Wash. Acad. Sc.*, 15, n° 14, Aug. (1925).

(3) WELO and BAUDISCH, *Philosophical Magazine*, 50, 399-408 (1925).

Marche des expériences. — On prépare le sesquioxyde de fer par précipitation. On réduit ensuite le sesquioxyde de fer au moyen d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau en équilibre ⁽¹⁾ avec l'oxyde magnétique. On identifie l'oxyde magnétique obtenu par l'analyse chimique et l'analyse thermomagnétique.

Ayant défini le point de départ des expériences, on oxyde la magnétite à l'air. On étudie par l'analyse thermomagnétique l'oxydation, soit en plaçant la magnétite dans la cupule en silice de l'appareil, soit en effectuant l'analyse thermomagnétique sur le produit oxydé.

Préparation du Fe^2O^3 . — Le sesquioxyde de fer a été préparé en traitant du nitrate de fer pur (acheté dans le commerce) ⁽²⁾ avec un léger excès d'ammoniaque. On fait bouillir l'hydroxyde ainsi obtenu pour le coaguler. Il a été soigneusement lavé. Le précipité était desséché ensuite à l'étuve à 90° pendant 15 heures ; dans toutes nos préparations nous avons broyé l'oxyde et il a été ensuite passé au tamis 140.

Préparation du Fe^3O^4 . — Pour les réductions de Fe^2O^3 , nous avons utilisé le diagramme (fig. 14), déterminé par M. Chaudron ⁽³⁾ dans son étude sur les réactions réversibles de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur les oxydes métalliques.

Pour réaliser les réductions, nous nous sommes servis de l'appareil représenté par la figure 15. Après passage dans un four maintenu à 800°, contenant des spirales de

⁽¹⁾ C'est la méthode de Debray, qui fut employée aussi par M. Guichard pour la préparation des oxydes de molybdène, *Ann. Ph. et Ch.*, XXIII, page 512 (1901).

⁽²⁾ Nous verrons plus loin que les différents lots de nitrate achetés dans le commerce donnent des résultats très différents.

⁽³⁾ G. CHAUDRON, *Ann. de Chimie*, 13-5 (1921).

nickel et de la mousse de platine, l'hydrogène ainsi débarrassé de toute trace d'oxygène, entre dans l'appareil en A. Un premier laveur A ne sert que de réservoir d'eau distillée, le deuxième laveur B, contenant de l'eau distillée, se trouve

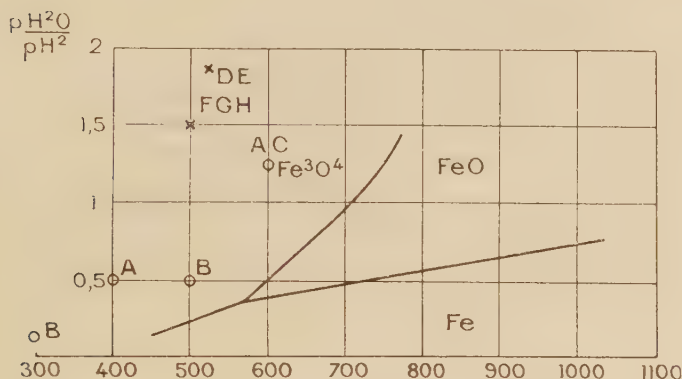


Fig. 14. — Diagramme d'équilibres : $H_2 - H_2O$ et les oxydes de fer (Les lettres sur le diagramme correspondent à des préparations. Voir tableau I, page 35).

dans un bain d'huile maintenue à une température constante à 1° près. Ce thermostat a été fabriqué en entourant un pot en cuivre, chauffé par une résistance en fil de nichrome, avec de l'amiante. La température est maintenue constante à l'aide d'une résistance formée par des lampes à filaments de fer dans l'hydrogène ⁽¹⁾ placées en série. Le tube « a » ainsi que le tube « b » en verre pyrex servant aux réductions étaient entourés de feuilles de cuivre. Pour la mesure des températures nous avons employé un couple Le Chatelier (Pt — Pt, Rh) dont la soudure était placée à côté de la nacelle. Le four E sert pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau et il était maintenu à 200° environ. Les extrémités des fours étaient bouchées avec de l'amiante et

⁽¹⁾ NERNST, GARVIN, WEISS, *Thèse*, Paris (1923), ont utilisé ces lampes à filaments de fer.

la partie extérieure au four du tube « a » était entourée avec de l'amiante en fil. On se rend compte immédiatement qu'il est impossible de réaliser rigoureusement les conditions

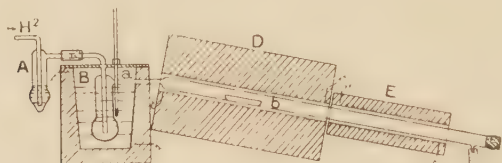


Fig. 15. — Appareil pour la préparation de Fe_3O_4 .

d'équilibre par suite de la condensation des vapeurs d'eau à la sortie. Pourtant nos expériences nous ont montré que les résultats désirés pouvaient être obtenus en choisissant une vitesse convenable de passage de l'hydrogène.

Marche d'une réduction. — Pour les réductions, nous avons opéré de la façon suivante. Après avoir choisi sur le diagramme la zone dans laquelle nous voulions opérer, nous avons choisi la température de l'eau pour laquelle sa tension de vapeur correspondait au rapport $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ choisi. Puis le bain d'huile se trouvant dans le thermostat était porté à cette température. On introduit la nacelle contenant le sesquioxyde de fer, au centre du four C. Après réduction l'oxyde réduit est refroidi rapidement en retirant les deux fours, exposant ainsi à l'air la partie du tube contenant l'oxyde, le mélange gazeux continuant à passer ; l'oxyde n'est exposé à l'air qu'après avoir atteint la température ambiante. Un produit ainsi obtenu, était bien mélangé et puis desséché pendant 24 heures dans un dessiccateur à vide contenant du P_2O_5 , puis analysé pour en déterminer la teneur en fer ferreux.

Contrôle de l'oxyde magnétique obtenu. — L'expérience nous a fait adopter un temps de chauffage de huit heures,

temps très exagéré pour obtenir le résultat, mais qui nous garantissait la réduction complète en magnétite.

Sur le tableau 1, nous observons que les produits obtenus aux températures inférieures à 500° environ, donnent des teneurs trop faibles en fer ferreux, après des essais mul-

Fe ₂ O ₃	Temp. de réduction	$\frac{pH^2O}{pH^2}$	Fe ₃ O ₄	FeO pour	Fe cent	Courbe	Fig.
A	400°	0,5	M	28,5		a	16
	après oxydation					b	
	600°	1,25	N	29,8		a	17
	après oxydation					b	
B	300°	0,2	O	26,5	70,2	a	18
	500°	0,5	P	29,8		b	
	"		Q			c	
C	600°	1,25	R	30,7	72,3		19
D	500°	1,5	S			a	20
E	"	"	T			b	
F	"	"	U			c	
G	"	"	V			d	
H	"	"	W			e	

Tableau 1.

tiples pour augmenter la teneur en hydrogène, la vitesse de passage des gaz, en triplant la durée de réduction nous n'avons pas changé les teneurs en fer ferreux. La teneur en fer total est elle-même aussi trop faible, mais l'analyse thermomagnétique a toujours indiqué l'oxyde magnétique pur. L'écart avec le chiffre théorique s'explique si

On songe qu'aux températures inférieures à 500° , l'oxyde contient des quantités relativement importantes d'humidité, de gaz carbonique, de sels ammoniacaux qui sont occlus ou adsorbés ⁽¹⁾.

A. — Analyses thermomagnétiques à l'air.

Première série d'expériences (courbes irréversibles). — Les résultats des analyses thermomagnétiques faites sur ces poudres sont représentés par les courbes (fig. 16 et 17).

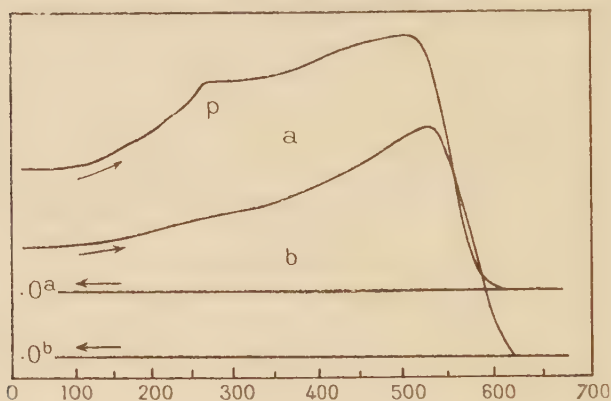


Fig. 16. — Courbe *a*, Oxyde M (Fe^3O_4) — à l'air.
 » *b*, » » oxydé à 220° , à l'air.

Dans le cas de l'oxyde M (voir tableau 1), on remarque l'anomalie « p » sur la courbe *a*, fig. 16, le corps commence à perdre son magnétisme vers 550° , la chute est régulière, la transformation est complète vers 620° et elle est irréversible.

L'oxyde N donne la courbe *a*, fig. 17, la chute de magné-

(1) L. BLANC, *Thèse Sciences*, Paris (1926).

tisme, est très irrégulière, et elle commence vers 400° , bien qu'elle aboutisse sensiblement à la même température que précédemment. Dans ce cas aussi, on constate l'irréversibilité de la transformation.

Pour comprendre la signification des anomalies « p », nous avons oxydé les poudres. Les courbes *b* (fig. 16 et 17),

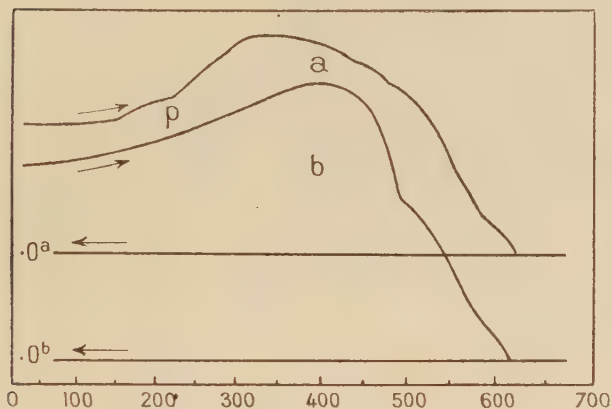


Fig. 17. — Courbe *a*, Oxyde $N(Fe^3O^4)$ — à l'air.
 » *b*, » • oxydé à 220° , à l'air.

présentent des aspects assez différents de ceux observés dans les expériences faites sans oxydation préalable. Elles montrent d'une façon très nette, que les anomalies « p » sont dues à l'oxydation. L'allure de la chute du magnétisme, dans le cas de l'oxyde M, n'a subi aucun changement, mais au contraire, on remarque un coude net sur celle de l'oxyde N, montrant ainsi l'instabilité relative de ce corps préparé à plus haute température. (Cette observation a été confirmée par des analyses thermiques effectuées sur ces deux oxydes préalablement oxydés à 220° jusqu'à poids constant).

Sur l'absence de composés ferreux dans les oxydes de Malaguti. — Dans l'étuve à naphthaline, nous avons oxydé jusqu'à poids constant de l'oxyde N. Puis nous avons porté ce produit oxydé à des températures plus hautes, à savoir : 450° , 600° et 700° et nous n'avons pas observé d'augmentation de poids. Des analyses par le permanganate ont été faites sur ces produits mais elles n'ont pas révélé la présence de fer ferreux, de même par le ferri-cyanure de potassium. Les mêmes expériences ont été effectuées sur l'oxyde M et les résultats étaient identiques. Ainsi ces oxydes paraissent avoir subi une oxydation totale à 220° , en même temps ils conservaient les propriétés ferro-magnétiques de l'oxyde magnétique initial ⁽¹⁾.

Nous verrons plus loin que l'analyse thermomagnétique dans le vide indique la présence constante de magnétite dans les oxydes de Malaguti ; l'analyse chimique n'a pu nous indiquer ces quelques millièmes de fer ferreux dans le fer ferrique.

Deuxième série d'expériences (courbes réversibles). — Les oxydes de cette série avaient comme origine un autre lot de sesquioxyde de fer (Fe_2O_3 — B) préparé comme précédemment mais en partant d'un autre achat de nitrate de fer du commerce. L'oxyde (Fe_3O_4) O était préparé à 300° et l'oxyde (Fe_3O_4) P à 500° .

Les résultats des analyses thermomagnétiques faites sur ces oxydes sont représentées sur la figure 18. La transformation magnétique a eu lieu vers 620° dans le cas de l'oxyde P, courbe (b), et à une température un peu plus élevée dans le cas de l'oxyde O, courbe (a).

Il est très important de remarquer que les transformations subies par ces oxydes sont réversibles et aussi que l'oxyde

(¹) Les oxydes (Fe_3O_4) étaient préparés à des températures différentes : M à 400° et N à 600° .

P, est moins stable que l'oxyde O, en effet, l'aimantation au retour dans le cas de l'oxyde préparé à 500° , a diminué considérablement. Cette dernière observation con-

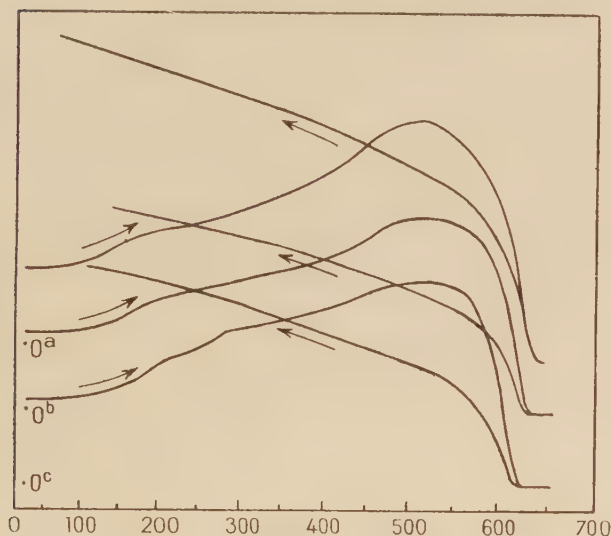


Fig. 18. — Courbe *a*, Oxyde O (Fe^3O^4), à l'air.

» *b*, » P » »
» *c*, » Q » »

firme celle faite dans la série précédente, les oxydes de Malaguti sont d'autant moins stables que la température de préparation de la magnétite d'origine est plus élevée.

Influence de la composition de l'oxyde (Fe^3O^4). — Si l'on oxyde un mélange de Fe^3O^4 et d'une petite quantité de Fe^2O^3 on n'observe pas de changement notable dans les propriétés de l'oxyde de Malaguti obtenu de cette façon.

D'autre part, nous pensions qu'il serait peut-être important d'étudier l'influence du fer libre. Pour cela nous avons fait une réduction à 500° , l'analyse de ce pro-

duit Q a révélé la présence de 51 % de fer ferreux, qui correspond à une teneur en fer libre de 27 % environ.

La courbe (c), figure 18, est le résultat d'une analyse thermomagnétique faite sur ce mélange. On observe que les phénomènes n'ont pas été altérés.

Sur les expériences faites en partant du Fe^2O^3 — C (courbes irréversibles). — Nous voulions étendre cette étude aux oxydes réduits à plus haute température. Nous sommes partis d'une autre préparation (Fe^2O^3 — C). L'oxyde a été réduit entre 500° et 600° pendant 20 heures environ. Les analyses chimiques des oxydes obtenus ont révélé des teneurs en FeO variant de 30,0 % dans le cas de l'oxyde préparé à 500°, jusqu'à 30,7 % dans le cas de celui réduit à 600° (oxyde R),

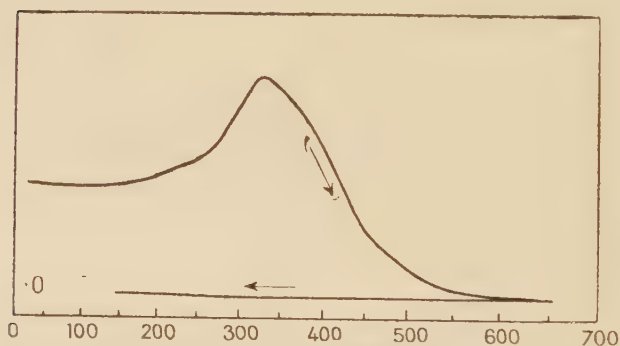


Fig. 19. — Oxyde R(Fe^3O^4) — à l'air.

Toutes les courbes obtenues par l'analyse thermomagnétique de ces oxydes étaient très semblables ; celle que nous représentons sur la figure 19, est typique et elle a été obtenue avec l'oxyde R. On se rend compte immédiatement qu'il s'agit d'un corps très instable et que la transformation est irréversible.

Il est intéressant de remarquer que l'aimantation maxima se trouve vers 350° , tandis que dans le cas de l'oxyde O, ce phénomène se trouvait vers 550° .

Bien qu'aucun changement intentionnel n'ait été fait dans les préparations du sesquioxyde de fer ayant servi à ces expériences, on remarque que les propriétés des oxydes de Malaguti sont très différentes. Par la suite, nous avons précisé la méthode de préparation du Fe_2O_3 .

Sur l'influence de la méthode de préparation du Fe_2O_3 . — Dans cette étude, nous avons très soigneusement fait une série de préparations, en partant du même nitrate qui a servi à la préparation du sesquioxyde de fer C. On a fait varier la température à laquelle les précipitations ont été effectuées, la durée d'ébullition et du contact des précipités au sein de l'eau, la température et la durée du séchage. Enfin, nous avons préparé du sesquioxyde de fer par calcination du nitrate à 800° . Dans tous les cas, les oxydes ont été broyés et passés au tamis 140.

Expériences sur les diverses préparations de Fe_2O_3 . — Les conditions de réduction de tous les oxydes à partir d'ici étaient les mêmes, à savoir, une durée de chauffage de 15 heures à 500° , le rapport $\frac{p\text{H}^2\text{O}}{p\text{H}^2}$ étant 1,5.

La teneur moyenne en FeO était 30,2 %. Dans tous les cas, les analyses thermomagnétiques ont donné le même résultat que pour l'oxyde R (fig. 19).

Le nitrate d'origine était le même ; ainsi, il a été établi que les conditions de préparation du sesquioxyde de fer ne jouaient aucun rôle du point de vue des phénomènes thermomagnétiques.

Nous avons fait l'analyse des nitrates, pensant que la présence de fer ferreux pourrait avoir une influence sur les phénomènes déjà constatés. Ceux-ci ne contiennent pas de sels ferreux.

Résumé. — En résumé, les résultats obtenus jusqu'ici sont les suivants :

1° La température de réduction du Fe^2O^3 modifie la stabilité de Malaguti obtenue ;

2° La composition de l'oxyde Fe^3O^4 ne joue aucun rôle important ni la méthode de préparation du Fe^2O^3 d'origine ;

3° L'absence de fer ferreux dans les nitrates exclut son influence ;

4° Les transformations magnétiques et les stabilités des oxydes de Malaguti étaient très différentes, bien que le seul changement ait été le nitrate d'origine.

Préparation d'un nitrate de fer pur. — Nous avons donc fait une préparation de Fe^2O^3 en partant d'un nitrate chimiquement pur, qui a été préparé de la façon suivante :

Des copeaux de fer Armco, dont l'analyse donnée était la suivante :

C	Mn	P	S	Si	Cu
0,015	0,031	0,009	0,036	0,010	0,034

étaient dissous dans de l'acide azotique chimiquement pur. Pour faire cristalliser le nitrate, la solution était chauffée jusqu'à ce que sa densité fût 1,55. On l'a fait cristalliser trois fois, les cristaux ayant été soigneusement lavés. La couleur des cristaux était jaune.

Préparation du Fe^2O^3 — D en partant du nitrate pur. — On a fait dissoudre 100 g. de nitrate dans 250 cm³ d'eau distillée et la solution était chauffée jusqu'à 75°. Puis 85 cm³ d'ammoniaque (densité 0,925), préalablement distillée dans un appareil en verre pyrex, étaient étendus à 150 cm³ et ajoutés à la solution chaude de nitrate. Après y avoir ajouté un litre d'eau distillée on l'a fait bouillir pendant 4 heures. Le précipité était soigneusement lavé, puis filtré et séché

à 90° pendant 15 heures ; ensuite l'oxyde était broyé et passé au tamis 140.

L'oxyde S, obtenu par la réduction du Fe^2O^3 D, a été soumis à une analyse thermomagnétique. Le résultat est représenté par la courbe (a), fig. 20.

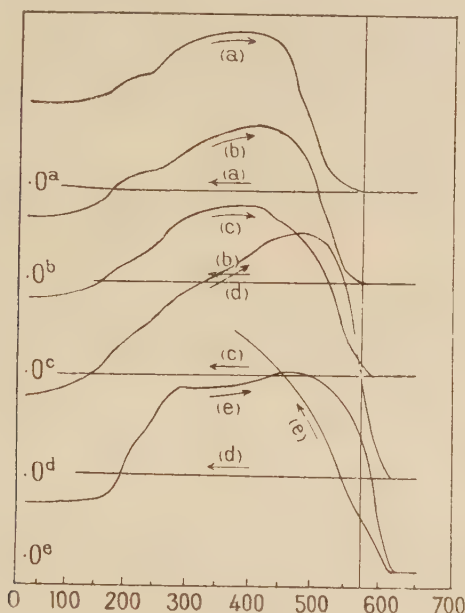


Fig. 20. — Oxydes S, T, U, V, W (Fe^3O^4), à l'air.

On a ainsi constaté que l'oxyde de Malaguti, provenant d'un nitrate chimiquement pur, subit une transformation magnétique irréversible.

Nous avons fait des analyses thermiques sur ces deux oxydes après les avoir oxydés à 250° jusqu'à poids constant. Les courbes (a) et (b), fig. 21, résultant de ces analyses sont bien d'accord avec les conclusions précédentes.

Étude de l'influence des impuretés sur les propriétés magnétiques de l'oxyde de Malaguti. — Il est très impor-

tant de remarquer que, dans toutes les préparations de Fe^2O^3 qui suivent, nous nous sommes servis du même nitrate. L'ammoniaque était préparée pure au laboratoire.

1) *Préparation du Fe^2O^3 — E contenant du zinc.* — Le zinc se trouvant souvent comme impureté dans le nitrate ferrique, nous avons fait une préparation de Fe^2O^3 contenant, par rapport au fer, 1 % de zinc.

L'analyse thermomagnétique sur l'oxyde T, provenant de la réduction de cette préparation est représentée par la courbe (b), fig. 20. On ne remarque aucune différence entre celle-ci et la courbe (a) obtenue avec l'oxyde provenant du nitrate pur.

2) *Préparation du Fe^2O^3 — F contenant un peu d'ammoniaque adsorbée.* — On sait qu'en faisant bouillir une solution contenant de l'hydroxyde précipité avec de l'ammoniaque, la susceptibilité du sesquioxyde de fer obtenu après séchage, varie avec la concentration de l'ammoniaque et la durée d'ébullition. En général, on explique ce phénomène en admettant la formation d'un ferrite d'ammonium.

Nous avons fait dissoudre 100 g. de nitrate dans 250 cm³ d'eau et la température de la solution était portée à 75°. On y a ajouté 85 cm³ d'ammoniaque (densité 0,925) étendus à 150 cm³. Puis après l'addition de 1 litre d'eau, le mélange a bouilli pendant 5 heures. Il a été filtré puis desséché à 95° pendant 15 heures. Ensuite l'oxyde a été broyé et passé au tamis 140.

L'analyse thermomagnétique faite sur l'oxyde U, résultant de la réduction du Fe^2O^3 — F, est représentée par la courbe (c), fig. 20. Il n'y a pas de différence entre cette courbe et les précédentes, sauf que le point de la perte de magnétisme a été légèrement élevé.

Préparation du Fe^2O^3 — G contenant plus d'ammoniaque adsorbée. — On a fait dissoudre 50 g. de nitrate dans

125 cm³ d'eau. Nous avons ajouté à cette solution, portée à 75°, 75 cm³ d'ammoniaque étendus à 150 cm³. Puis on a ajouté 500 cm³ d'eau distillée à ce mélange et on l'a fait bouillir pendant 5 heures. Les conditions de séchage et de broyage étaient les mêmes que dans le cas précédent.

L'analyse thermomagnétique faite sur l'oxyde V, provenant de la réduction de cette préparation, nous a donné la courbe (d), fig. 20. Trois faits capitaux se présentent dans ce cas :

1° L'allure de cette courbe, surtout celle de la chute de magnétisme, ressemble à celle constatée dans le cas des oxydes relativement stables ;

2° La susceptibilité a augmenté dans des proportions considérables et l'aimantation maxima se trouve vers 500°, tandis que dans les cas des corps instables elle se trouvait entre 350° et 400° ;

3° La température à laquelle la perte de magnétisme a abouti, est très voisine de celle des corps donnant une transformation magnétique réversible.

Ces faits nous ont conduits à considérer que des traces de ferrites pouvaient jouer des rôles très importants quant à la stabilité de l'oxyde de Malaguti et sa réversibilité magnétique.

Par conséquent, nous avons fait une préparation de sesquioxyde de fer en faisant la précipitation avec de la soude, donnant cette fois un ferrite bien identifié.

Préparation du Fe²O³ (H) contenant de la soude. — 50 g. de nitrate étaient dissous dans 150 cm³ d'eau distillée. Puis 16 g. de soude purifiée à l'alcool étaient dissous dans 135 cm³ d'eau et ajoutés à la solution de nitrate portée à 75°. Après y avoir ajouté 500 cm³ d'eau, on a fait bouillir le mélange pendant 5 heures. Ce précipité, très difficile à laver, était maintenu au sein de l'eau pendant 4 jours. Il

a été très soigneusement lavé, puis filtré, séché à 95° pendant 16 heures, ensuite broyé et passé au tamis 140.

Nous avons remarqué que l'hydroxyde fraîchement précipité avait une couleur brune comme lorsque nous avons fait des précipitations au moyen de l'ammoniaque. A la suite d'une courte durée d'ébullition, cette couleur a passé au rouge vermillon. Nous avons considéré ce changement comme dû à la formation de ferrite de soude. Cette considération nous a amenés à faire une analyse thermomagnétique sur ce produit avant réduction. La courbe obtenue présentait deux anomalies réversibles, l'une à 250° due au ferrite de soude et l'autre à 675° , point de Curie de Fe^2O^3 ordinaire.

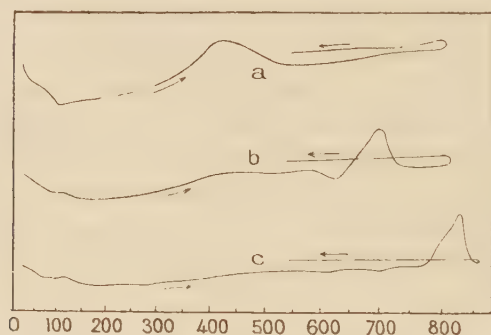


Fig. 21. — Analyses thermiques.
 Courbe a, Oxyde R (Fe^3O^4) oxydé à 250° .
 b, » O » »
 c, » W » »

Nous avons désigné par la lettre W, l'oxyde provenant de la réduction de cette préparation. L'analyse thermomagnétique faite sur l'oxyde W est représentée par la courbe (c), fig. 20. A partir d'une température au voisinage de 500° , le corps commence à perdre son magnétisme. On observe que la chute est très régulière et qu'elle aboutit vers 620° , de

même que l'oxyde V, courbe (d). De plus, et c'est le point le plus important, on observe la réversibilité.

Il est très important de remarquer qu'aucune anomalie particulière au ferrite de soude ne se trouve sur cette courbe. Sa stabilité plus grande et sa réversibilité au point de transformation magnétique, nous ont conduits à faire une analyse thermique sur l'oxyde W, après l'avoir oxydé à 250° jusqu'à poids constant. Nous représentons le résultat de cette analyse par la courbe (c), fig. 21. On se rend compte qu'il s'agit d'un corps relativement très stable, qui ne se décompose que vers 800°, *ce qui explique sa réversibilité à 620°*.

L'expérience suivante a été entreprise pour savoir si cet oxyde de Malaguti après avoir subi une décomposition avec dégagement de chaleur, reprendrait ses propriétés magnétiques en le réduisant et puis en l'oxydant de nouveau.

Nous avons employé le résidu de l'expérience précédente, c'est-à-dire l'oxyde qui a été chauffé jusqu'à 850° environ. Nous désignons par X, l'oxyde provenant de la réduction de cet oxyde. La courbe résultant d'une analyse thermomagnétique de l'oxyde X, était presque identique à la courbe (e), fig. 20.

Ceci confirme donc bien l'exactitude de notre hypothèse sur le rôle des impuretés. On a fait les mêmes expériences avec les oxydes O et R.

Dans ces expériences nous avons vu l'influence très importante d'un facteur imprévu : les impuretés adsorbées par le sesquioxyde de fer initial. L'oxyde de Malaguti contenant des traces de ferrite de soude devient un corps très stable, puisqu'il peut être chauffé jusqu'à 800° sans perdre ses propriétés.

Après cette étude, nous avons pensé que peut-être des traces de magnétite en solution solide pouvaient aussi avoir une influence sur l'oxyde de Malaguti. Pour cela il fallait opérer à l'abri de l'oxygène ; ces analyses thermomagnéti-

que nous ont conduits à un résultat nouveau, c'est que tous les oxydes de Malaguti contiennent des traces de magnétite en solution solide que l'analyse chimique ne peut déceler.

B. — Les transformations magnétiques de l'oxyde de Malaguti (expériences dans le vide).

Expériences sur l'oxyde de Malaguti provenant du Fe^2O^3 — A. — D'abord nous avons étudié l'oxyde N (voir tableau I) qui a donné une transformation irréversible en opérant à l'air (fig. 17). La courbe (a), fig. 22, représente

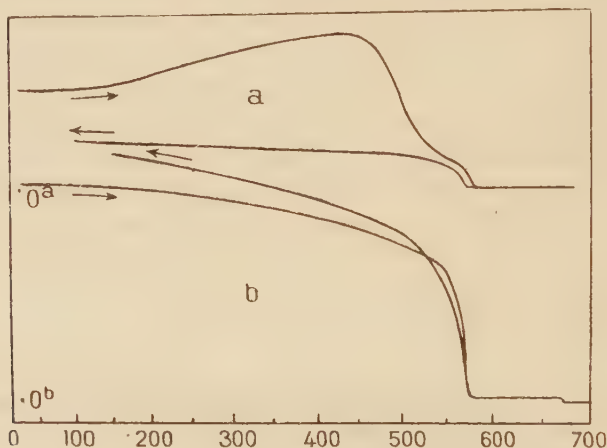


Fig. 22. — Courbe a, Oxyde N (Fe^3O^4) oxydé à 220^0 — dans le vide.
 » b, » » 2^e chauffage ($i = 3$ amp.).

l'analyse thermomagnétique dans le vide, premier chauffage. On observe que cet oxyde commence à perdre son magnétisme au voisinage de 450^0 et que la chute du magnétisme se termine à 570^0 . Après avoir augmenté la sensibilité de l'appareil nous avons obtenu, au deuxième chauffage, la courbe (b), fig. 22. On voit que cette courbe

est presque réversible et que deux points de Curie se présentent l'un à 570° — celui de Fe^3O^4 , et l'autre à 675° , point de Curie du sesquioxyde de fer ordinaire.

Sur l'oxyde de Malaguti provenant du Fe^2O^3 — B. — Ensuite nous avons fait des expériences sur les oxydes O et P. Les analyses thermomagnétiques à l'air effectuées sur ceux-ci ont révélé une transformation magnétique réversible (fig. 18). Dans le vide, l'analyse de l'oxyde O nous a

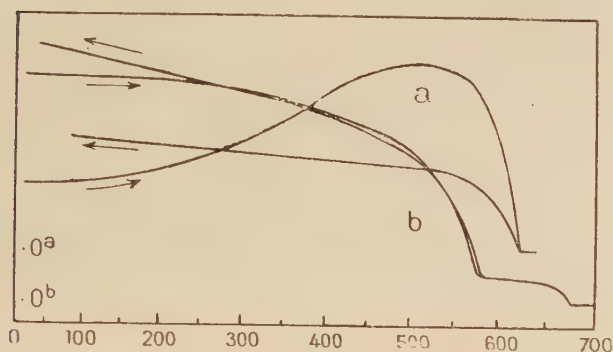


Fig. 23. — Courbe a, Oxyde O (Fe^3O^4) oxydé à 220° , dans le vide.
 » b, » » » » 2^e chauffage
 (i = 7 amp.).

donné la courbe (a), fig. 23. On remarque que la transformation est réversible à 625° , mais, en comparant cette courbe avec la courbe (a), fig. 18, on se rend compte que le corps est moins magnétique au refroidissement. Après une durée de chauffage de 15 heures à 675° dans une ampoule vide d'air, cet oxyde a complètement changé de propriétés magnétiques, courbe (b), fig. 23. Cette courbe obtenue après avoir augmenté la sensibilité, est rigoureusement réversible aux points de Curie 570° et 675° .

Dans le cas de l'oxyde P, au refroidissement (courbe (a), fig. 24), on observe une faible aimantation à partir de 570° .

Ce résultat est donc bien d'accord avec nos expériences à l'air, en démontrant que les oxydes de Malaguti préparés à

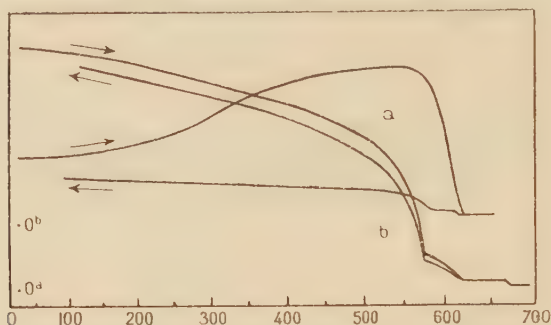


Fig. 24. — Courbe *a*, Oxyde P (Fe^3O^4) oxydé à 220° , dans le vide.
 » *b*, » » 2^e chauffage ($i = 3$ amp.).

plus hautes températures sont moins stables. En augmentant la sensibilité et en chauffant une deuxième fois, nous avons obtenu une courbe sur laquelle on observe les points de Curie de Fe^3O^4 et de Fe^2O^3 ordinaire.

Sur l'oxyde de Malaguti provenant du Fe^2O^3 — C. — La

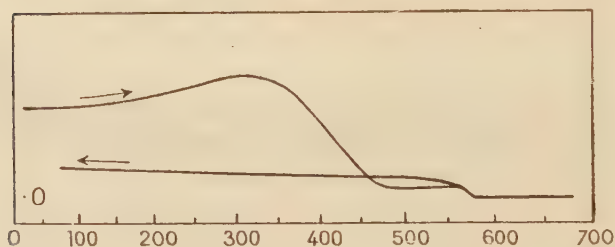


Fig. 25. — Oxyde R (Fe^3O^4) oxydé à 300° , dans le vide.

courbe (fig. 25) résultait d'une analyse effectuée sur l'oxyde R, dont l'analyse thermomagnétique à l'air a décelé

une transformation irréversible (fig. 19). On se rappellera que de toutes nos préparations des oxydes de Malaguti, cet oxyde était le plus instable. On observe encore l'anomalie due à la magnétite.

Sur l'oxyde de Malaguti provenant du $Fe^2O^3 - H$. — L'oxyde W étant stable au-dessus du point de transformation magnétique, l'analyse thermomagnétique dans le vide n'indique pas, bien entendu, d'anomalie à la température de 570° .

Conclusions. — En résumé, ces expériences montrent bien l'existence dans toutes les préparations de l'oxyde de Malaguti, d'une petite quantité d'oxyde magnétique (caractérisé par son point de Curie).

Cet oxyde magnétique est en solution solide dans l'oxyde de Malaguti ; nous avons vu que sa présence n'est révélée qu'après le passage à la variété stable du sesquioxyde de fer.

C. — Comparaison entre les résultats de l'analyse thermique et de l'analyse thermomagnétique.

En consultant les analyses thermiques (fig. 21), on observe, dans le cas des courbes (a) et (b) obtenues pour les oxydes R et O, que les débuts des dégagements de chaleur, correspondent aux mêmes températures que les commencements des chutes de magnétisme (fig. 25 et fig. 23, courbe (a)).

Au contraire, la température du dégagement de chaleur dans le cas de l'oxyde W (courbe (c), fig. 21), n'a pas été atteinte dans l'analyse thermomagnétique ; ainsi s'explique pourquoi nous avons pu constater la réversibilité dans le cas de l'oxyde W.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE AUX MINÉRAIS DE FER

Les composés ferromagnétiques qui se trouvent dans les minerais de fer sont peu connus. Nous avons commencé l'étude de ces corps dès la fin de nos recherches du second chapitre, mais nous nous sommes vite aperçus de l'insuf-

Minéral	Conditions	Sensibilité		Courbe	Figure
		Poids	Amp		
Magnétite	dans le vide	0,19 ^{me}	1,0	b	26
"	à l'air	"	"	a	"
Martite	dans le vide	0,2	4,5	a	27
"	rec. à 1000° dans le vide	0,2	3,5	b	"
Oligiste	dans le vide	0,4	4,0	a	28
"	rec. à 1000° dans le vide	0,2	3,5	b	"
Goethite	dans le vide	0,03	10,0	a	29
"	dés à 600° dans le vide	0,5	8,0	b	"
Lépidocrocite	dans le vide	0,03	10,0	b	30
"	à l'air	"	"	a	"

Tableau 2.

fisance de ces résultats dès que nous avons eu à interpréter les courbes d'oxydation de la magnétite et de déshydratation de la goëthite, aussi avons-nous entrepris l'étude

des oxydes de Malaguti qui nous apporte l'interprétation complète de tous les résultats de ce chapitre.

Marche des expériences. — On a broyé les minerais en poudre fine. Ces poudres étaient placées, soit dans des ampoules en verre pyrex, ou en silice, qui furent scellées après y avoir fait le vide, soit simplement dans la cupule de l'appareil thermomagnétique, ce qui permet l'étude des anomalies dues à l'oxydation à l'air. Ensuite on a chauffé les corps en mettant une heure et demie pour atteindre 700°. Dans tous les cas, les produits étaient refroidis dans le champ magnétique.

Tous les renseignements essentiels se rattachant aux expériences se trouvent dans le tableau 2 (page 53).

I. — Etude de la magnétite (Fe^3O^4) naturelle et artificielle.

1) *Magnétite naturelle.* — La courbe (b), fig. 26, représente le résultat d'une analyse thermomagnétique faite dans le vide sur ce minéral. La courbe (a) a été obtenue en opérant à l'air. On doit faire observer l'anomalie irréversible très nette vers 300°. On remarque qu'au retour l'aimantation est moins forte, démontrant que cette anomalie provient d'une oxydation conduisant au sesquioxyde de fer ordinaire. Dans les deux cas le point de Curie se trouve à 570°.

2) *Magnétite artificielle.* — Ayant pensé qu'il serait intéressant de faire des expériences identiques sur de la magnétite artificielle, nous sommes partis d'un produit obtenu en fondant du fer au chalumeau en présence d'oxygène. En opérant dans le vide, aussi bien qu'à l'air, nous avons obtenu des courbes qui étaient exactement superposables à celles de la magnétite naturelle.

On doit remarquer que l'augmentation de l'aimantation n'est pas très nette, ni sur la courbe d'aller ni sur celle de retour. Au contraire, d'après nos expériences faites sur de la magnétite préparée à basse température, ce phénomène était très marqué (voir par exemple courbe 1, fig. 12). Ce

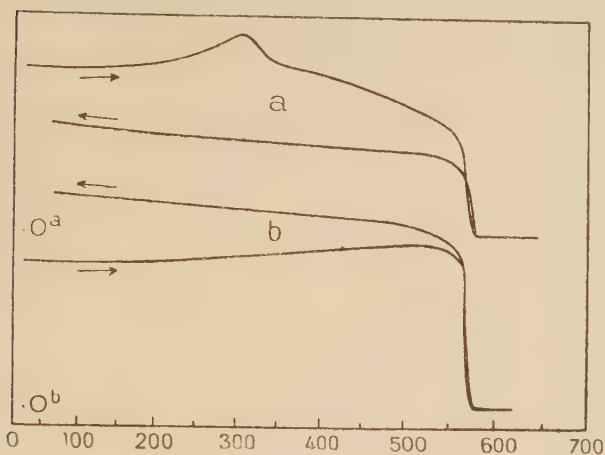


Fig. 26. — Courbe *a*, Magnétite à l'air ; *b*, Magnétite dans le vide.

phénomène de l'aimantation à chaud était peu sensible dans le cas de la magnétite fondue, aussi bien que sur des courbes obtenues en opérant avec des préparations ayant une composition voisine de Fe^3O^4 (courbe 1, fig. 12), après un chauffage dans le vide à 1.000° . On conclut donc que ce phénomène est de moins en moins net au fur et à mesure que l'on a affaire à des produits préparés à plus haute température.

Sur l'oxyde instable obtenu dans l'oxydation de la magnétite. — L'oxyde préparé dans ces conditions semble bien avoir la même stabilité que l'oxyde R (p. 40).

II. — Etude des minerais de composition voisine du sesquioxyde de fer

1) *Martite* Fe_2O_3 . — On trouve dans la nature un minéral qu'on désigne sous le nom de martite. Celle-ci donne une poussière rouge et cristallise en octaèdres. Sa teneur en FeO est très variable. On considère avec raison que ce minéral provient de la pseudomorphose de la magnétite en ologiste.

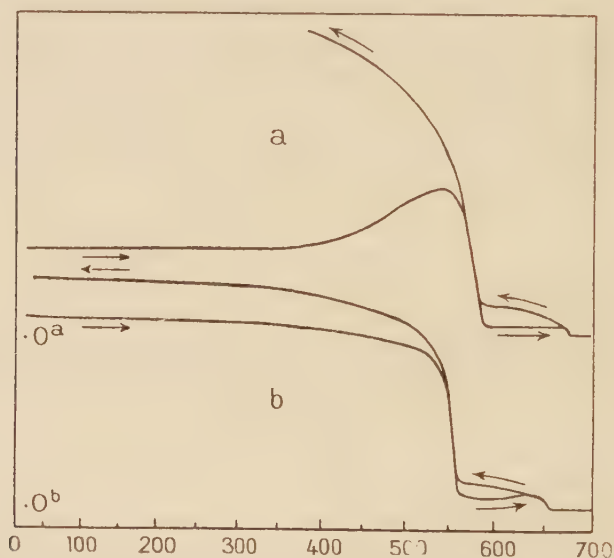


Fig. 27. — Courbe *a*, Martite dans le vide ($m = 0,2$ g., $i = 4,5$ amp.), Courbe *b*, Martite recuite vers 1000° dans le vide ($m = 0,2$ g., $i = 3,5$ amp.).

La courbe (*a*), fig. 27, a été obtenue par une expérience faite dans le vide. On remarque l'aimantation à chaud à l'aller. Puis on observe que le minéral a subi deux transformations magnétiques, l'une ayant lieu à 570° et l'autre à 675° . Il est intéressant de remarquer l'augmentation de l'aimantation au refroidissement.

2) *Oligiste* Fe^2O^3 . — Sur la courbe (a), fig. 28, on aperçoit que cet échantillon contient un peu de magnétite qui se décèle par la chute de magnétisme à 570° . On se rend compte en même temps que l'aimantation d'origine est

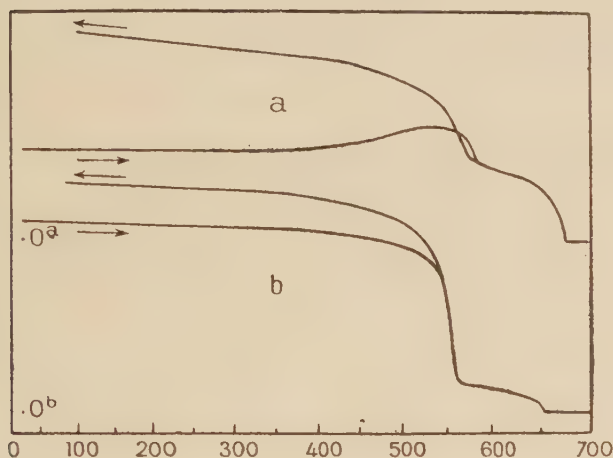


Fig. 28. — Courbe a, Oligiste, dans le vide ($m = 0,4$ g., $i = 4$ amp.),
Courbe b, Oligiste recuit vers 1000° dans le vide ($m = 0,4$ g.,
 $i = 3,5$ amp.).

presqu'entièrement due au sesquioxyde de fer, qui est dans ce cas remarquablement magnétique. Les courbes de chauffage et de refroidissement se confondent entre 570° et 675° ; au refroidissement à partir de 570° , on observe l'augmentation de l'aimantation.

Martite et Oligiste. — Nous pensions qu'il serait intéressant d'étudier l'influence d'une calcination dans le vide sur les propriétés magnétiques de ces minerais. On a introduit les poudres dans des ampoules en silice scellées et vides d'air et on les a soumises à un chauffage à 1.000° pendant 30 heures. Ces poudres n'avaient pas été placées préalablement dans un champ magnétique.

Les courbes (b), fig. 27 et (b), fig. 28, sont les résultats des analyses thermomagnétiques faites sur ces corps. On observe que tous les deux ont maintenant les mêmes propriétés magnétiques, que les phénomènes d'aimantation à chaud n'apparaissent plus et que le point de Curie du sesquioxyde de fer (675°) a été abaissé par suite de la mise en solution de Fe^3O^4 dans Fe^2O^3 .

III. — Etude des minerais de composition voisine du sesquioxyde de fer hydraté.

1) *Gæthite* Fe^2O^3 , H^2O . — D'abord nous avons étudié ce corps en le chauffant à l'air. Une analyse thermomagnétique nous a démontré que ce minéral restait paramagnétique jusqu'aux environs de 360° , où il est devenu ferromagnétique. On sait d'après une analyse thermique ⁽¹⁾ qu'un dégagement de chaleur se produit à cette même température. Nous avons vérifié ceci pour notre échantillon par une analyse thermique dont la courbe 1 (fig. 7), donne le résultat. (Par des expériences antérieures, nous avons trouvé une perte de poids due au départ d'eau de 10,2 % et une analyse chimique a révélé la présence de 63,2 % de fer, tandis que la formule demande 10,0 % et 62,9 % respectivement).

Pour nous rendre compte si l'augmentation de l'aimantation constatée dans notre analyse thermomagnétique à l'air se répéterait dans le vide, nous avons fait une analyse en enfermant de la poudre dans une ampoule vide d'air. Celle-ci nous a donné la courbe (a), fig. 29. On observe que l'aimantation croît à partir de 360° et s'annule à 570° ; au retour, le magnétisme croît d'une façon remarquable à par-

⁽¹⁾ L. BLANC, *Thèse Sciences*, Paris, 1926.

tir de 570° . Ces expériences nous ont démontré que le ferromagnétisme débutait avec le départ de la molécule d'eau.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire une analyse thermomagnétique dans le vide sur de la goëthite

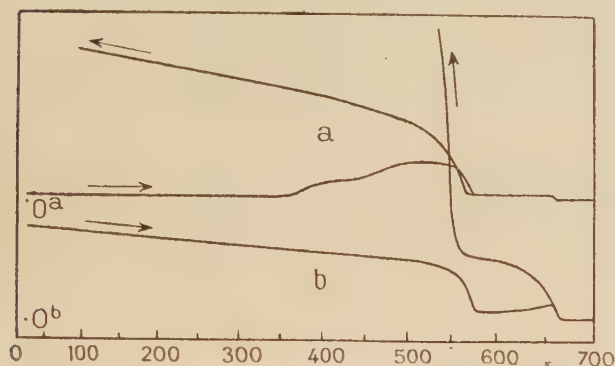


Fig. 29. — Courbe *a*, Goëthite, dans le vide ($m = 0,03$ g., $i = 0,10$ amp.).
Courbe *b*, Goëthite dés. à 600° dans le vide ($m = 0,5$ g.,
 $i = 8$ amp.).

préalablement déshydratée dans le vide à 600° . La courbe (*b*) fig. 29, représente le résultat de cette expérience. On remarque encore la présence de magnétite. Ces résultats nous ont conduits à poursuivre une étude de la lépidocrocite, qui est une autre variété de goëthite.

2) *Lépidocrocite* Fe^2O^3 , H^2O . — La courbe (*a*), fig. 30, est le résultat d'une analyse thermomagnétique faite à l'air. On observe que le phénomène à 360° se répète. La chute de magnétisme se termine vers 570° et au retour le corps est paramagnétique. Par suite de l'analogie du phénomène à 360° , nous pensions qu'il serait intéressant d'effectuer une analyse dans le vide. Celle-ci nous a donné la courbe (*b*), fig. 30. On se rend compte qu'il s'agit des phé-

nomènes très voisins de ceux constatés pour la goëthite bien qu'ils soient beaucoup plus nets dans le cas de la lépidocrocite.

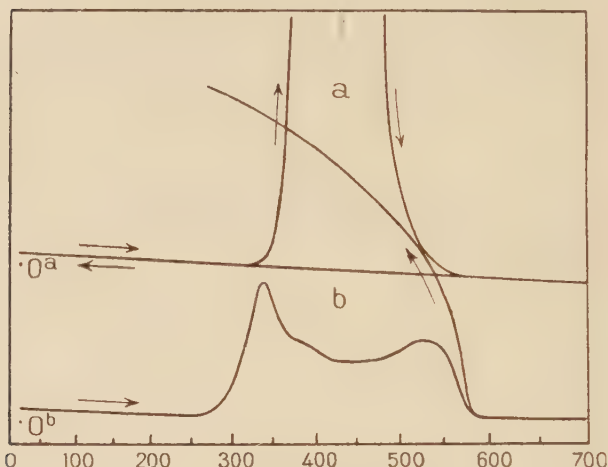


Fig. 30. — Courbe *a*, Lépidocrocite, à l'air ($m = 0,03$ g., $i = 10$ amp.).
Courbe *b*, Lépidocrocite, dans le vide ($m = 0,03$ g., $i = 10$ amp.).

ETUDE DES SILICATES

Ces corps sont très nombreux dans la nature et possèdent des formules très complexes. — On en trouve ayant des propriétés magnétiques, mais les composés magnétiques sont très peu connus. — Nous avons analysé deux silicates pour indiquer l'application de l'analyse thermomagnétique.

Iloaïte — 4 SiO_2 , Fe_2O_3 , 4 FeO , 2 CaO , H_2O .

Ce minéral ayant une teneur en fer de 40 0/0 environ est un silicate double hydraté de fer et de chaux. — Nous avons fait une analyse thermomagnétique à l'air de petits cristaux sans les broyer. Ce corps restait non magnétique pendant un chauffage qui a atteint 800°. — Au retour, la courbe a mis en évidence un corps ferromagnétique au point de Curie de la magnétite. Nous avons conclu à la mise en liberté de magnétite pendant le chauffage. Nous avons fait une expérience sur un autre grenat, de la même façon. Il a été chauffé jusqu'à 800° sans mettre en évidence aucune anomalie magnétique. Pourtant sur la courbe de refroidissement le corps est devenu magnétique

vers 525°. Le deuxième chauffage a montré une transformation réversible à cette température. Il s'agit donc de la mise en liberté à haute température d'un corps ferromagnétique stable.

Ilménite — xFe^2O^3 , $yFeTiO^3$.

On désigne sous le nom d'ilménite ou fer titané les minéraux dont la composition chimique peut être représentée par la formule ci-dessus. Quelquefois on leur attribue des propriétés magnétiques, soit après un chauffage soit sans chauffage. Nous pensions qu'il serait intéressant de déterminer si l'ilménite, elle-même, subissait une transformation magnétique. L'analyse thermomagnétique n'a mis en évidence qu'une transformation réversible à 570° démontrant que le magnétisme attribué à ce corps est dû à la magnétite se trouvant comme impureté.

Tous les échantillons nous ont été confiés par M. Orcel. Nous le remercions bien sincèrement de son amabilité et des conseils qu'il nous a donnés. (Les échantillons de Martite et d'Oligiste provenaient du Brésil (Minas Gerães) et celui de Gœthite d'Alban-la-Fraysse (Tarn).

CHAPITRE V

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA ROUILLE

Analopies entre les courbes thermomagnétiques de la lépidocrocite et de la rouille. — Dans le chapitre précédent nous avons montré que la goëthite ($\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$), et une

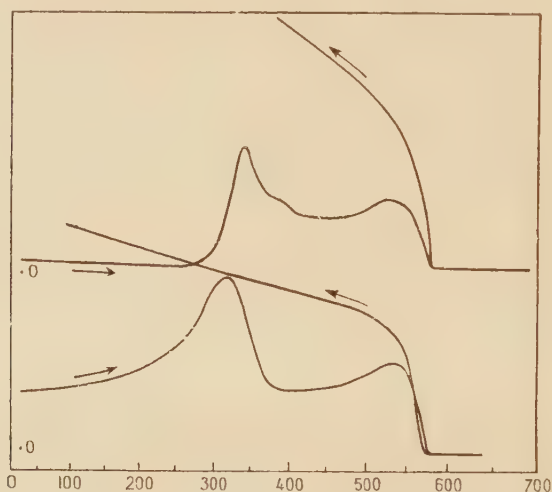


Fig. 31. — Courbe *a*, Lépidocrocite, dans le vide ($m = 0,03$ g., $i = 10$ amp.). Courbe *b*, Rouille, dans le vide ($m = 0,03$ g., $i = 6$ amp.).

de ses variétés, la lépidocrocite, deviennent très fortement magnétiques, après le départ de l'eau d'hydratation

vers 300° (voir fig. 30). L'analyse thermomagnétique de la rouille nous donnait une courbe (fig. 31), tout à fait semblable à celle de la lépidocrocite ; ce résultat nous a engagé à poursuivre les recherches de ce chapitre.

Nos connaissances actuelles sur la rouille. — On admet généralement pour la rouille la formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Selon la théorie de la corrosion dite des acides, de Traube ⁽¹⁾, on considère que la formation de la rouille est due principalement à l'action du gaz carbonique sur le fer et que ce processus chimique forme un cycle : On a du carbonate ferreux, ensuite de l'hydroxyde ferrique précipité par l'influence de l'oxygène de l'air et l'acide carbonique est libéré pour agir de nouveau sur le fer. Certains auteurs admettent que l'eau et l'oxygène sont seulement nécessaires pour cette formation.

Nous étudierons par l'analyse thermomagnétique les produits d'oxydation du fer pouvant être de la rouille ; donnant ainsi les bases d'une étude plus complète sur les causes de la formation de la rouille que nous ne prétendons pas faire ici.

Corps obtenus dans l'action de l'air sur le fer immergé dans de l'eau. — Le produit que nous avons étudié était préparé de la façon suivante :

On a fait passer lentement un courant d'air comprimé à travers quatre laveurs dont le premier contenait de l'acide sulfurique pour débarrasser l'air de toutes traces de matières organiques, le deuxième une solution étendue de chlorure de baryum pour absorber les vapeurs acides, le troisième de l'eau distillée pour le lavage, et le quatrième des limailles très fines de fer Armco ⁽²⁾, couvertes d'eau distillée.

⁽¹⁾ TRAUBE, *Ber.*, 15, 2441 (1882).

⁽²⁾ Analyse du fer Armco déjà indiquée page 42.

Analyse thermomagnétique dans le vide du produit d'oxydation. — Nous avons remarqué, d'abord, la formation d'un produit jaune qui collait au laveur, tandis que la masse précipitée au fond du récipient prenait une couleur noire. Après une quarantaine de jours, nous avons filtré une partie de ce produit et il a été séché dans un dessiccateur à vide.

Pour nous rendre compte de la nature des composés existant dans cette préparation, nous les avons étudiés dans le vide à l'analyseur thermomagnétique. La courbe que nous avons obtenue indiquait que le produit était composé en grande partie par du Fe^3O^4 . D'autre part, la courbe était analogue à celle trouvée précédemment (courbe (b), fig. 31) dans le cas de la rouille, par conséquent nous l'avons considéré comme un mélange contenant du Fe^3O^4 et une petite quantité de rouille.

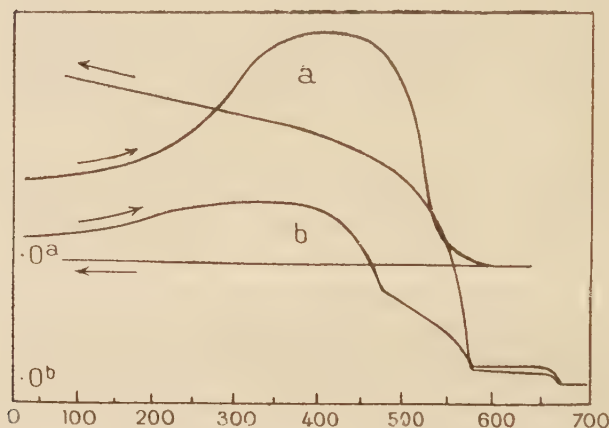


Fig. 32. — Courbe a, Oxyde (Fe^3O^4). oxydé à 220° , à l'air. Courbe b, Oxyde (Fe^3O^4) oxydé à 450° , dans le vide ($i = 5$ amp.).

Analyse thermomagnétique à l'air du produit d'oxydation. — Après une oxydation préalable à 220° jusqu'à poids constant, on obtient la courbe (a), fig. 32.

On se rend compte immédiatement qu'il s'agit d'un oxyde de Malaguti donnant une transformation magnétique irréversible. Il est intéressant de remarquer, ici, que cette préparation a été effectuée en partant du fer et sans aucun intermédiaire chimique. (La courbe (b), fig. 32, est le résultat d'une analyse thermomagnétique effectuée dans le vide sur cet oxyde préalablement oxydé à 450° jusqu'à poids constant. Celle-ci ne laisse aucun doute sur l'instabilité de cet oxyde) .

Analyse thermomagnétique de la rouille. — Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'oxyde jaune d'or qui collait sur le laveur. N'ayant pu recueillir par le pro-

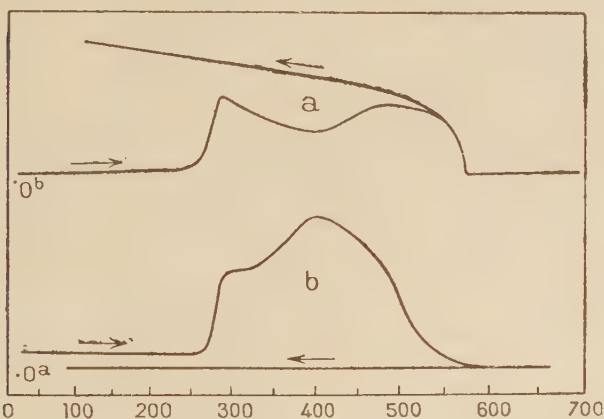


Fig. 33. — Courbe *a*, Rouille (jaune d'or), dans le vide ($m = 0,03$ g., $i = 1,5$ amp.). Courbe *b*, Rouille (jaune d'or), à l'air ($m = 0,02$ g., $i = 10$ amp.).

cédé indiqué assez de substance jaune d'or, nous avons utilisé une autre méthode pour cela, nous avons placé dans une capsule au contact de l'air des morceaux de fer Armco ⁽¹⁾ baignés par de l'eau distillée. Après deux jours

(1) Fer pur industriel de la marque Armco.

L'oxyde jaune ainsi formé en grande quantité a été filtré, puis desséché dans un dessiccateur à vide en présence de P^2O^5 . La courbe (a), fig. 33, que nous avons obtenue en effectuant une analyse thermomagnétique dans le vide sur ce produit a décelé exactement les mêmes anomalies que nous avons déjà constatées dans le cas de la lépidocrocite étudiée dans les mêmes conditions. La courbe (b), fig. 33, résultant d'une analyse à l'air, présente les mêmes anomalies que la lépidocrocite, courbe (a), fig. 30.

CONCLUSIONS

1. — Par l'analyse thermomagnétique, nous avons établi le diagramme (fig. 11, p. 23), des anomalies magnétiques dans les différents mélanges d'oxydes de fer.

1° *Système $Fe^2O^3 - Fe^3O^4$* . — Dans ce système, à partir d'un coefficient de réduction de 0,006 (le coefficient de réduction est le rapport de l'oxygène enlevé à l'oxygène total), on observe deux points de transformation magnétique : l'un à 660°, correspondant à la solution solide de Fe^2O^3 saturée de Fe^3O^4 (Fe^2O^3 avec moins de 5 % de Fe^3O^4 compté en molécules), l'autre à 570° correspondant à l'oxyde magnétique libre.

Nous avons déterminé au moyen de ces résultats les constituants du mélange d'oxydes obtenu en fondant dans un courant d'oxygène à la pression atmosphérique soit de l'oxyde magnétique soit du sesquioxyde de fer. On aboutit dans les deux cas à un mélange de magnétite et de solution solide de Fe^2O^3 saturée de Fe^3O^4 .

2° *Système $Fe^3O^4 - FeO$* . — Dans toute l'étendue de ce système, on trouve le point de transformation de la magnétite. Dans la partie riche en FeO les anomalies dues à la décomposition du protoxyde de fer sont très nettes. L'analyse thermomagnétique appliquée au protoxyde de fer est particulièrement suggestive (voir courbe n° 4, fig. 12, p. 25).

3° *Système $FeO - Fe$* . — Dans cette partie du diagramme, on observe le point de transformation du fer pur

à 765°. Jusqu'au coefficient de réduction de 0,9 on observe nettement les anomalies du protoxyde de fer. L'identité du point de transformation du fer pur et de celui du fer saturé d'oxyde à la température de fusion, montre que la solubilité du protoxyde de fer doit être extrêmement faible à la température ordinaire.

II. — Nous avons étudié l'oxyde de Malaguti obtenu par oxydation de l'oxyde magnétique (ce dernier ayant été préparé à différentes températures par réduction du sesquioxyde de fer par un mélange de $H^2 - H^2O$ en équilibre avec l'oxyde Fe^3O^4 pour la température choisie).

1° Par l'analyse thermomagnétique, nous avons observé que l'instabilité de l'oxyde de Malaguti dépendait essentiellement de la pureté du sesquioxyde de fer initial ;

2° Par l'analyse thermique différentielle, nous avons observé que le passage de la forme sesquioxyde de Malaguti à la forme sesquioxyde ordinaire est accompagné d'un dégagement de chaleur correspondant au changement de structure (indiqué par Welo et Baudisch). Ce dégagement de chaleur se produit à des températures variant entre 300° et 800° suivant la stabilité de l'oxyde de Malaguti.

3° Nous avons constaté que la stabilité de l'oxyde dépendait aussi de la température de préparation de l'oxyde Fe^3O^4 , l'oxyde de Malaguti étant d'autant moins stable que l'oxyde Fe^3O^4 a été porté à plus haute température ;

4° Alors que l'analyse chimique ne peut révéler d'oxyde ferreux en petite quantité dans l'oxyde de Malaguti, l'analyse thermomagnétique montre la présence de l'anomalie à 570° de la magnétite. L'oxyde Fe^3O^4 se trouve en solution solide dans l'oxyde de Malaguti. En effet, sa présence n'est révélée qu'après la transformation en oxyde Fe^2O^3 stable.

III. — Nous avons appliqué les résultats précédents à la recherche des composés ferro-magnétiques pouvant se trouver dans les minerais de fer.

1° L'analyse thermomagnétique indique pour la magnétite (Fe_3O_4), la transformation bien connue à 570° , mais en outre, dans le cas du chauffage à l'air, une anomalie vers 300° correspondant à la formation superficielle d'une faible quantité d'oxyde de Malaguti.

2° La martite et l'oligiste (Fe_2O_3) contiendraient toujours de petites quantités d'oxyde magnétique.

3° La goëthite ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) et sa variété la lépidocrocite donnent après déshydratation de l'oxyde de Malaguti.

4° La même méthode a été appliquée à différents silicates riches en fer.

IV. — 1° Lorsqu'on immerge du fer dans de l'eau aérée, nous avons pu montrer par l'analyse thermomagnétique que l'on obtient après un certain temps un mélange de magnétite et de rouille. 2° La rouille donne une courbe thermomagnétique tout à fait semblable à celle de la lépidocrocite et analogue à celle de la goëthite.

(Laboratoire de Métallurgie Générale
de l'École Nationale Supérieure des Mines.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Structure cristallographique
des alliages d'Heusler.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 juin 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

